

ks

2

911



Tho. Graham

GRUNDRISS

DER

KOLLOIDCHEMIE

VON

Dr. WO. OSTWALD
PRIVATDOZENT AN DER UNIVERSITÄT LEIPZIG

ZWEITE
VÖLLIG UMGEARBEITETE UND
WESENTL. VERMEHRTE AUFLAGE

MIT ZAHLREICHEN TEXTFIGUREN UND TAFELN UND MIT EINEM PORTRÄT
VON
THOMAS GRAHAM

ERSTE HÄLFTE



DRESDEN 1911
VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF

Spamersche Buchdruckerei in Leipzig.

Provisorisches Inhaltsverzeichnis
für die erste Hälfte.

Praktische Einführung.

I. Teil: Allgemeine Kolloidchemie.
(Theorie des kolloiden Zustandes.)

Erstes Kapitel: Allgemeine Topographie kolloider Systeme.

Zweites Kapitel: Beziehungen zwischen Formart und allgemeinen Eigenschaften kolloider Systeme.

II. Teil: Spezielle Kolloidchemie.

A. Die allgemeinen physikalisch-chemischen Eigenschaften der Kolloide.

Fünftes Kapitel: Mechanische Eigenschaften kolloider Systeme.

I. Volum- und Massenverhältnisse in Kolloiden.

II. Innere Reibung und Oberflächenspannung von Kolloiden.

Seite

Sechstes Kapitel: **Mechanische Eigenschaften kolloider Systeme.**

III. Bewegungserscheinungen in kolloiden Systemen und ihre Resultate.

Praktische Einführung.

§ 1. Die Kennzeichnung kolloider Systeme mit elementaren Mitteln.

(Elemente der qualitativen kolloidchemischen Analyse.)

1. Allgemeines. Die Grundlehren der Kolloidchemie sind heute noch keineswegs so verbreitet unter denen, die bei wissenschaftlicher oder praktischer Arbeit auf „kolloide Stoffe“ stoßen, daß Fragen: „Woran kann man erkennen, ob man ein Kolloid unter den Händen hat“ oder „Wann nennt man ein Gebilde ein Kolloid“, schon selten geworden wären. Dem Verfasser sind derartige Fragen vielmehr häufig vorgelegt worden, sowohl von Wissenschaftlern, von Physikern und Physikochemikern neben Medizinern und Mineralogen, als auch von Technikern, die viele Jahre ausschließlich mit Kolloiden, etwa mit Kautschuk, bereits praktisch gearbeitet haben. Aber auch der anorganische und organische Chemiker stößt, namentlich wenn er mit komplexen, hochmolekularen, stark polymerisierten Stoffen arbeitet, häufig auf Erscheinungen, die ihn an das, was er von den Eigentümlichkeiten kolloider Stoffe kennt, erinnern, und die ihm ebenfalls die Frage nahe legen, woran er möglichst schnell und einfach feststellen kann, ob ein Heranziehen kolloidchemischer Gesetzmäßigkeiten zur Klärung des betreffenden Falles angebracht erscheint. Der Verfasser ist ferner der Ansicht, daß diese Frage z. B. gerade bei organisch-chemischen Arbeiten noch gar nicht oft genug gestellt worden ist, und daß eine Prüfung etwa der Lösungen ein und desselben organischen Stoffes in verschiedenen Lösungsmitteln auf ihre „Kolloidnatur“ hin, vielfach Licht auf die hier beobachteten Eigentümlichkeiten werfen könnte[1]). Jedenfalls

[1]) Es sei z. B. an das bekannte moderne Problem über den Zusammenhang zwischen Farbe, Konstitution, Molekularzustand und Lösungsmittel erinnert (siehe besonders die Arbeiten von

sind aber derartige Fragen bei der Jugend der eigentlichen Kolloidchemie sehr wohl berechtigt, und ein Eingehen auf dieselben ist keineswegs ein müßiges und überflüssiges Unternehmen.

Die Antwort auf die Frage: Woran erkennt man, ob man ein kolloides Gebilde vor sich hat, würde, allgemein gesprochen, in der Darlegung der elementaren Eigenschaften und der experimentellen Kennzeichen kolloider Stoffe bestehen. In Hinsicht auf die praktische Seite einer solchen Darlegung kann man sie als die Elemente der qualitativen kolloidchemischen Analyse bezeichnen. Ein möglicher gedanklicher und experimenteller „Analysengang“ zum Auffinden und Kennzeichnen der kolloiden Natur irgendwelcher Gebilde ist der folgende:

2. Unabhängigkeit von kolloidem Zustand und chemischer Zusammensetzung.

Zunächst könnte man erwarten, am einfachsten Auskunft auf die betreffenden Fragen zu erhalten, indem man eine möglichst erschöpfende und übersichtliche Tabelle aller kolloiden Stoffe oder Stoffgruppen aufstellt. In der Tat sind noch vor wenigen Jahren derartige Versuche gemacht worden[1]), indessen schon damals nicht unter dem vollen Beifall der Fachgenossen. Es

---

A. Hantzsch und seinen Schülern). Es erscheint dem Verfasser sehr wahrscheinlich, daß eine kolloidchemische, z. B. dialytische oder ultramikroskopische Prüfung solcher verschieden gefärbter und „konstituierter“ Lösungen gerade in den Fällen besonders zur Klärung der Verhältnisse beitragen wird, in denen speziell die Molekulargewichtsbestimmung keine nähere Auskunft erteilt. Aus mehrfachen Gründen (z. B. aus dem Versagen des sog. Beerschen Gesetzes über die Proportionalität von Schichtdicke und Lichtabsorption sowohl bei Kolloiden als auch bei manchen Farbstofflösungen von Oximsalzen, organischen Ammoniumsalzen usw.; siehe das Kapitel über optische Eigenschaften im vorl. Buche), ist es dem Verfasser sehr wahrscheinlich, daß eine entsprechende kolloidchemische Untersuchung analoge überraschende Resultate zutage fördern wird, wie etwa die glänzenden Arbeiten von J. Amann [Koll.-Zeitschr. 6, 235, 7, 67 (1910)] über kolloide und molekulardisperse Löslichkeit von Jod in verschiedenen Lösungsmitteln. Eine kursorische, qualitative Durchsicht möglichst vieler „Lösungen“ organischer wie anorganischer Stoffe würde zweifellos manche Überraschungen und bei kritischer Betrachtung vermutlich wichtige Resultate zeitigen.

[1]) Siehe z. B. Koll.-Zeitschr. 2, 53 (1907).

hat sich nämlich herausgestellt, daß man nicht von kolloiden Stoffen in der Weise sprechen kann, wie man es etwa heute (noch) von den „flüssig-kristallinischen“ oder „radioaktiven“ Stoffen und Stoffgruppen tut. Vielmehr hat sich mit zwingender Deutlichkeit herausgestellt, daß die kolloiden Eigentümlichkeiten nicht an bestimmte chemische Zusammensetzungen gebunden sind, etwa derart, daß nur bestimmte Elemente oder bestimmt konstituierte Verbindungen als Kolloide auftreten können. Im Gegenteil ist gezeigt worden, daß man von „Kolloiden“ nur in der Weise sprechen kann, wie man von „Kristallen“, „amorphen“, „löslichen“, „unlöslichen“ oder aber „gasförmigen, flüssigen, festen“ Stoffen spricht. Es ist mit andern Worten gezeigt worden, daß unter geeigneten Bedingungen grundsätzlich alle Stoffe in kolloidem Zustand erscheinen können. Ausführlich wird auf diese Eigenart der Kolloidchemie, die sich somit nicht als die Lehre von den kolloiden Stoffen, sondern als die Lehre vom kolloiden Zustande der Stoffe ergibt, an späterer Stelle eingegangen werden. Es ist aber auch für eine elementare Kennzeichnung kolloider Stoffe von großer Wichtigkeit, zu wissen, daß ein und dieselbe chemische Verbindung, je nach den Versuchsbedingungen, sowohl kolloid als auch nichtkolloid auftreten kann.

Im allgemeinen ergibt sich somit aus der Kenntnis der chemischen Zusammensetzung eines Stoffes kein sicherer Hinweis darauf, ob ein Kolloid vorliegt oder nicht. Nur eine Regel läßt sich aus den bisher beobachteten Zusammenhängen zwischen Konstitution und kolloidem Zustand ableiten. Je komplizierter die konstitutive Zusammensetzung eines Stoffes ist, um so größer ist meist die Wahrscheinlichkeit, die betreffenden Verbindungen in kolloidem Zustande vor sich zu haben. So treten z. B. die meisten natürlichen Eiweißstoffe in kolloidem Zustande auf und die chemische Konstitution des Urtypus der Kolloide, des Leims, ist derartig kompliziert, daß wir heute noch weit von ihrer klaren Erkenntnis entfernt sind.

Sowohl feste und flüssige als auch sogar gasförmige Gebilde können in kolloidem Zustande auftreten[1]). Bei weitem am häufigsten, zurzeit am wichtigsten und am meisten untersucht

[1]) Siehe Kap. 2 des Buches.

sind flüssige Kolloide; sie seien daher als typische Fälle hier ausschließlich besprochen.

I. Elementare allgemeine Kolloidanalyse.

3. Chemisch homogene und heterogene Flüssigkeiten. Liegt eine Flüssigkeit vor, die man auf ihre möglicherweise kolloide Natur hin untersuchen will, so ist es zweckmäßig, zunächst zu entscheiden, ob man es mit einer chemisch homogenen oder mit einer chemisch heterogenen Flüssigkeit zu tun hat.

Im idealen Grenzfall hat eine chemisch homogene Flüssigkeit folgende Eigenschaften: 1. Sie ist hylotroper Umwandlungen fähig, d. h. sie kann verdampft und zum Erstarren gebracht werden, ohne daß ihre analytische Zusammensetzung sich an irgendeinem Punkte dieser Umwandlungen ändert; 2. die hylotropen Umwandlungen finden bei eng begrenzten Temperaturen und Drucken statt; es gibt m. a. W. nur eine Siedetemperatur und ebenfalls findet beim Abkühlen nur eine einmalige Erstarrung bei einer Temperatur statt; man spricht von Schmelz- und Siedepunkten. Von weiteren Eigentümlichkeiten einer idealen Flüssigkeit wäre insbesondere zu nennen die Eigenschaft, daß der Temperaturkoeffizient ihrer molaren Oberflächenenergie gleich 2,12 beträgt usw.[1]).

Nun gibt es bekanntlich eine große Anzahl namentlich organischer Flüssigkeiten, die diesen Bedingungen nur zum Teile entsprechen. Das sind die bekannten Gemische isomerer, metamerer und polymerer Stoffe, denen sich weiterhin die sog. assoziierten Flüssigkeiten anschließen. Diese Flüssigkeiten ergeben zwar in allen Formarten dieselbe Elementaranalyse, doch lassen sie sich z. B. durch fraktionierte Destillation in Bestandteile von verschiedenem Siedepunkt trennen, oder sie destillieren trotz der analytisch identischen Zusammensetzung von Ausgangsflüssigkeit und Destillat nicht vollständig bei einer bestimmten Temperatur (polymerisierte Flüssigkeiten z. B. Styrol-Metastyrol), oder aber ihre molare

---

[1]) Über die hier angewandten allgemeinen physikalisch-chemischen Begriffe siehe die entsprechenden Lehrbücher, z. B. Wilh. Ostwald, Grundr. d. allgem. Chemie, 4. Aufl. 1909.

Oberflächenenergie ist kleiner als normal (assoziierte Flüssigkeiten) usw.

Was nun das Verhältnis dieser letzteren Eigentümlichkeiten zum Auftreten des kolloiden Zustandes bei konstant zusammengesetzten Flüssigkeiten anbelangt, so läßt sich folgende praktische Regel aufstellen: Je mehr sich eine Flüssigkeit dem idealen Grenzfall einer chemisch homogenen nähert, um so geringer wird die Wahrscheinlichkeit, sie in kolloidem Zustande vor sich zu haben. Weiß man also z. B. von der allgemeinen physikalisch-chemischen Untersuchung her, daß die Flüssigkeit sich in bezug auf Schärfe des Siedepunktes, molare Oberflächenenergie usw. nicht als „normal" ergeben hat, so liegt die Möglichkeit vor, es mit „physikalischen Gemischen" z. B. also mit molekularen oder kolloiden Lösungen zu tun zu haben.

Es muß bemerkt werden, daß kolloide Flüssigkeiten, die bei jeder hylotropen Umwandlung dieselbe analytische Zusammensetzung zeigen, zwar keineswegs selten sind, wohl aber noch außerordentlich wenig von kolloidchemischen Gesichtspunkten aus untersucht worden sind. Näheres über die Eigentümlichkeiten dieser sog. Isodispersoide und im speziellen der Isokolloide[1]) wird weiter unten ausgeführt werden. Die bisher vorwiegend oder fast ausschließlich untersuchten kolloiden Lösungen fallen unter die im folgenden besprochenen chemisch heterogenen Flüssigkeiten. Da nun die grundsätzlichen Eigentümlichkeiten kolloider Elüssigkeiten, wie wir sehen werden, gar nicht von der chemischen Zusammensetzung, sondern von andern, physikalischen Umständen abhängen, die sich in besonderem Maße bei chemisch heterogenen Flüssigkeiten vorfinden, so werden die Angaben darüber, wie man die kolloide Beschaffenheit chemisch homogener Flüssigkeiten erkennen kann, gleichzeitig in den folgenden Abschnitten gemacht werden.

4. Echte Lösungen, mechanische Aufschwemmungen und kolloide Lösungen.

Chemisch heterogene Flüssigkeiten lassen sich durch Temperatur- und Druckveränderung (durch Destillieren, Gefrieren usw.) in mindestens zwei Bestand-

[1]) Beispiele für solche flüssige Isokolloide sind Öle, Petroleum, Paraffine, Styrol-Metastyrol, flüssiger Schwefel über 170°, stark polymerisierte Flüssigkeiten usw.

teile von verschiedener analytischer Zusammensetzung zerlegen. Hat man also auf einem derartigen Wege festgestellt, daß es sich um eine chemisch heterogene Flüssigkeit handelt, so ergeben sich (praktisch) drei Zustandsmöglichkeiten derselben:

a) Die Flüssigkeit ist eine „gewöhnliche" oder „echte" (molekulardisperse) Lösung eines oder mehrerer Stoffe;

b) sie ist eine grobe „mechanische Aufschwemmung" eines oder mehrerer nicht oder nur beschränkt „echt" löslicher Stoffe;

c) sie ist eine kolloide Lösung.

5. Eigenschaften mechanischer Aufschwemmungen.

Am leichtesten erscheint bei einem qualitativen Analysengang zur Bestimmung des „Dispersitätsgrades"[1]) eines flüssigen heterogenen Gebildes die zweite Möglichkeit auszuschalten. Typische „mechanische Aufschwemmungen" beschränkt löslicher Stoffe in Flüssigkeiten (z. B. Suspensionen von Quarz, Kaolin usw. oder Emulsionen von Öl in Wasser usw.) erweisen sich in der Regel im durchfallenden Lichte stark getrübt und lassen unter dem Mikroskop (event. erst bei sehr starken Vergrößerungen, klein gestellter Blende oder auch bei Dunkelfeldbeleuchtung resp. bei auffallendem Licht) ihre einzelnen Bestandteile erkennen.

Steht kein Mikroskop zur Verfügung, so ist das einfachste Mittel speziell zur Kennzeichnung einer Suspension, d. h. einer Aufschwemmung fester Partikel, das Filtrieren. Gewöhnliches Filtrierpapier hält noch Partikel von etwa 5 μ, extra gehärtete Filter (Schleicher und Schüll Nr. 602, e. h.) solche von etwa 2 μ zurück. Tonzylinder und sog. Pukall-Filterkerzen usw., wie sie in der Bakteriologie vielfach benutzt werden, halten endlich noch Teilchen von ca. 0,4—0,2 μ Durchmesser zurück.[2]) Man kann also durch Verwendung derartig verschieden durchlässiger Filter sogar eine ungefähre Größen-

---

[1]) Über den Begriff des „Dispersitätsgrades" siehe S. 29ff.; der verschiedene Wert des „Dispersitätsgrades" unterscheidet die drei oben genannten Systemklassen voneinander.

[2]) Näheres über Durchlässigkeit und Porengrößen verschiedener Filter siehe H. Bechhold, Zeitschr. f. physik. Chem. 64, 342 (1908).

bestimmung der fraglichen Teilchen vornehmen. — Handelt es sich um Emulsionen, d. h. um Aufschwemmungen von Tröpfchen in einer andern Flüssigkeit, so führt ein Filtrieren nur dann zum Ziele, wenn die aufgeschwemmten Tröpfchen während des Filtrierens nicht (oder nur unwesentlich) deformiert werden. Wie insbesondere die Untersuchungen von E. Hatschek[1]) über die Filtration von Emulsionen zeigen, tritt der letztere Übelstand nicht ein, wenn erstens die Tröpfchen ziemlich viskos sind (wie z. B. Tröpfchen von Rizinus- oder Olivenöl), oder aber eine Oberflächenbeschaffenheit haben, die ihnen eine genügende körperliche Stabilität verleiht. Die letztere kann ihre Ursache haben einmal in feinen festen und elastischen Membranen, die nach Art der bekannten Saponin- oder Peptonhäutchen entstehen[2]), oder aber — und dies ist der wichtigste Faktor — in der Kleinheit der Tröpfchen und der hierdurch bewirkten Zunahme ihrer Oberflächenenergie. Tatsächlich gelingt es aber, wie E. Hatschek gezeigt hat, in vielen Fällen, auch Emulsionen durch geeignete Filter in ihre Bestandteile zu zerlegen.

6. Instabilität mechanisch. Aufschwemmungen. Eine weitere Eigentümlichkeit grober Aufschwemmungen fester und flüssiger Partikel ist in vielen Fällen ihre große Instabilität, d. h. ihre Neigung, sich „freiwillig“ in ihre Bestandteile zu zerlegen. Kann man die stabilisierenden Wirkungen von Zusätzen stark visköser Stoffe wie Gelatine, Tragant usw., aber auch die eigentümlichen „Schutzwirkungen“ kleiner Mengen von Seife, Saponin, Albumosen usw. ausschließen, so trennen sich typische grobe Aufschwemmungen spontan entsprechend dem Dichteunterschied ihrer Bestandteile[3]). Diese Trennung wird bei typischen Aufschwemmungen wesentlich beschleunigt durch mäßiges Zentrifugieren, etwa mit einer Handzentrifuge, wie sie zur Blutuntersuchung benutzt wird. Die Abschei-

---

[1]) Siehe das Kapitel über „Adsorptionserscheinungen“ in Teil III.

[2]) E. Hatschek, Koll.-Zeitschr. 6, 254 (1910); 7, 81 (1910).

[3]) Man verwendet für diesen Versuch mit Vorteil möglichst lange Röhren sowie relativ „verdünnte“ Systeme. Ferner hat man für möglichst konstante Temperatur zu sorgen, um ein Vermischen der Schichten durch Konvektionsströmungen einzuschränken. Steht kein geeigneter Thermostat zur Verfügung, so genügen meist abgeschlossene Kellerräume.

dung des aufgeschwemmten Bestandteiles erfolgt dann je nach dem Dichteunterschied entweder in Form eines Niederschlages oder eines Rahmes. Hat sich eine derartige Trennung freiwillig oder mit Hilfe der Zentrifuge vollzogen, so gelingt es bei typischen Aufschwemmungen in den meisten Fällen, durch Schütteln das System wieder in seinen früheren Zustand zurückzuversetzen. —

Sind die aufgeschwemmten Partikelchen sehr fein, so werden die angegebenen Versuche undeutliche oder negative Resultate ergeben. Dann bestehen offenbar noch die zwei Möglichkeiten, daß es sich bei der betr. Flüssigkeit um eine „echte“ oder aber um eine „kolloide“ Lösung handelt.

7. Unterscheidung zwischen echten u. kolloiden Lösungen. Die Unterscheidung zwischen dem echten und dem kolloiden Lösungszustand einer Flüssigkeit ist meist schwieriger als die Unterscheidung zwischen groben Aufschwemmungen und den anderen Systemen. Andererseits wird gerade dies Problem der am häufigsten vorkommende Fall sein, so daß die Erörterung der hier in Frage kommenden Methoden ausführlicher gegeben werden muß.

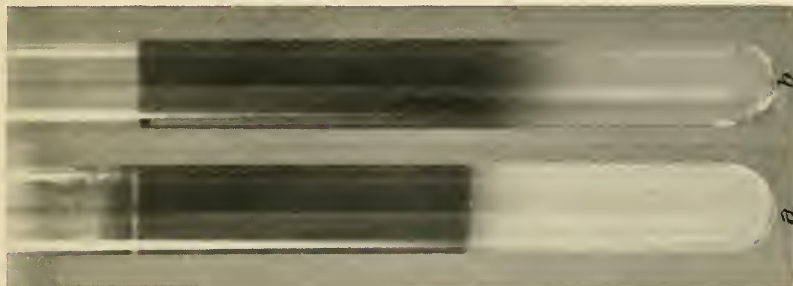
A. Optische Unterschiede. Echte oder molekular aufgelöste Stoffe ergeben in der Regel völlig klare Lösungen. Ist eine Flüssigkeit (die also nicht chemisch homogen und nicht eine grobe Aufschwemmung sein darf) bei Durchsicht getrübt, so kann man vermuten, hier eine kolloide Lösung vor sich zu haben. Das Bestehen einer solchen feineren Trübung erkennt man bei Durchsicht einer nicht zu dünnen Schicht der Flüssigkeit in einem möglichst dünnwandigen Glasgefäße gegen eine tiefschwarze Wand (schwarzes Papier, noch besser Sammet). Ist die Flüssigkeit farblos, dabei aber getrübt, so nimmt der durchscheinende Hintergrund eine verschieden helle weißlichgraue Färbung an. Bei gefärbten Flüssigkeiten (die event. in angemessener Verdünnung oder Schichtdicke betrachtet werden müssen) tritt ein analoger optischer Effekt ein, wie man ihn etwa bei Aquarellfarben durch Zumischen geringer Mengen von Deckweiß beobachtet (die Farben werden „milchig“). Für genauere Bestimmung des Trübungs-

Fig. 1.



Tyndallphänomen.

Fig. 2.



Diffusionsversuche mit Gelatinegallerte.
a) Kongorot (kolloid), b) Safranin (molekulardispers) nach ca. 24 Stunden.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN

grades sind verschiedene Arten von „Nephelometern" konstruiert worden[1]).

8. Tyndall-phänomen. Eine noch bedeutend empfindlichere Methode zum Nachweis feinster Trübungen beruht in der Anwendung des sog. Tyndall-Phänomens. Es ist jedem bekannt, daß eine intensive einseitige Beleuchtung z. B. der Zimmerluft durch Sonnenstrahlen, Staubteilchen deutlich sichtbar macht, die bei gleichseitiger diffuser Beleuchtung nicht wahrgenommen werden können. Diese Erscheinung ist das Grundphänomen des Tyndall-Effektes; seine Theorie wird an späterer Stelle des Buches besprochen werden. Es gelingt auf diese Weise außerordentlich feine Trübungen sichtbar zu machen, derart, daß es umgekehrt besonderer Maßregeln bedarf, um z. B. vollständig „optisch leeres" destilliertes Wasser herzustellen; gewöhnliches destilliertes Wasser zeigt regelmäßig vereinzelte Staubteilchen.

Die Anstellung derartiger Tyndall-Versuche gelingt am besten, wenn Sonnenlicht und eine Dunkelkammer zur Verfügung steht. Ein möglichst scharfes Strahlenbündel, das etwa durch ein kleines in die Fensterladen gebohrtes Loch hindurchtritt, zeigt ohne weiteres die Erscheinung in schönster Form, wenn man z. B. ein dünnwandiges Reagensrohr mit der betreffenden Flüssigkeit hineinhält. Desgleichen ergeben sich sehr gute Resultate, falls eine Projektionslampe, deren Strahlenbündel man durch einen Linsenkondensor und eine Blende möglichst konzentriert, zur Verfügung steht (siehe Fig. 1. Tafel I).[2]) Aber auch eine möglichst starke Glühlampe in einem lichtdichten Kasten, der mit einer kleinen Öffnung und möglichst mit einem Kondensor versehen ist, genügt vielfach. Als Gefäße müssen möglichst dünne, klare Glasgefäße benutzt werden. Besondere Vorteile (wegen Vermeidung von Reflexen) bieten planparallele Gefäße. Für heiße oder sehr kalte Flüssigkeiten benutzt man zweckmäßig doppelwandige, ausgepumpte sog. Dewarsche Reagensröhren

---

[1]) Über einfachere derartige Apparate siehe z. B. H. von Oettingen, Zeitschr. f. physik. Chem. 33, 1 (1900); J. Friedländer, ibidem 38, 430 (1901).

[2]) Nicht nur elektrische, sondern auch Projektionsapparate, die mit Spiritus-Druckgas beleuchtet und z. B. viel in der photographischen Vergrößerungstechnik verwandt werden, eignen sich mit einem Kondensor zusammen sehr gut hierzu.

mit Watteverschluß, die zur Vermeidung von Wasserkondensation auf ihren Außenwänden (bei sehr kalten Flüssigkeiten) noch dazwischen in absoluten Alkohol getaucht werden können.

Es ist nun wohl zu beachten, daß nicht das Vorhandensein vieler größerer makroskopisch oder auch mit einer gewöhnlichen Lupe erkennbarer Teilchen eine kolloide von einer molekulardispersen (echten) Lösung unterscheidet. Vielmehr ist die Lichtstärke des diffusen, nicht in einzelne Teilchen zerlegbaren Lichtkegels maßgebend für den Zustand der Flüssigkeit. Als Regel läßt sich aufstellen, daß Flüssigkeiten, die keinen, oder nur in hohen Konzentrationen einen deutlichen Tyndallkegel zeigen, molekulardisperse Lösungen sind, im Gegensatz zu kolloiden Lösungen, die praktisch durchgängig einen positiven Tyndalleffekt geben.

Nicht zu verwechseln ist das Tyndallphänomen mit dem sog. Fluoreszenz-Lichte. Manche Lösungen z. B. von Farbstoffen oder Alkaloiden lassen ebenfalls ein durch sie hindurchgeschicktes Lichtbündel aufleuchten, zumeist in sehr schönen, kräftigen Farben, ohne daß diese Lösungen sich in kolloidem Zustande zu befinden brauchen. Eine praktische Unterscheidung zwischen diesem Fluoreszenz-Licht und dem Tyndall-Licht läßt sich sehr leicht vornehmen durch Betrachtung eines solchen Lichtkegels mit einem sog. Nicol, d. h. dem leicht erhältlichen, für Polarisationsuntersuchungen benutzten Apparat. Schaut man nämlich den Tyndallkegel einer kolloiden Lösung durch den Nicol hindurch an, so verschwindet derselbe beim Drehen des Apparates, um bei einem bestimmten Winkel wieder aufzuleuchten. Im Gegensatz hierzu bleibt das Fluoreszenzlicht beim Drehen des Nicols bestehen.

Es sei hervorgehoben, daß der Tyndalleffekt sich besonders zur Charakterisierung der Isokolloide eignet.

Sodann sei noch erwähnt, daß die mikroskopische Betrachtung eines Tyndallkegels mit möglichst starken Vergrößerungen vielfach gestattet, die einzelnen Teilchen selbst, die in ihrer Gesamtheit den Lichtkegel ergeben, optisch wahrnehmbar zu machen. Man nennt dies Verfahren Ultramikroskopie. Da indessen zur ultramikroskopischen Untersuchung besondere Apparate und starke Lichtquellen usw. nötig sind, die zurzeit noch nicht überall zur Verfügung stehen, und da weiterhin die

Technik der Ultramikroskopie vielfach keineswegs einfach ist, so kann ihre Besprechung nicht im vorliegenden elementaren Analysengang erfolgen.

9. Unterscheidung zwischen echten und kolloiden Lösungen auf Grund mechanischer Eigenschaften.

B. Mechanische Unterschiede. Zwei weitere einfache Methoden zur praktischen Unterscheidung zwischen molekulardispersen (echten) und kolloiden Lösungen bestehen in der Anstellung von Diffusions- und dialytischen Versuchen. Es sei bemerkt, daß diese Methoden als die „klassischen" Methoden zur qualitativen Analyse von Lösungen bezüglich ihres „Zustandes" bezeichnet werden können, da ihre Anwendung zur Aufstellung des Begriffes „Kolloid" durch Th. Graham 1861 führte.

a) Diffusionsversuche. Vielleicht die einfachste und handlichste Versuchsanordnung zur Schätzung der Diffusionsgeschwindigkeit gelöster Stoffe beruht auf der Tatsache, daß mäßig konzentrierte Gallerten von Gelatine, Agar usw. der Diffusion gelöster Stoffe fast keinen oder nur einen geringen Widerstand entgegensetzen, verglichen mit der Diffusion dieser Stoffe im freien Lösungsmittel. Man stellt sich z. B. eine ca. 5proz. Gelatine- oder noch besser eine ca. 2proz. Agarlösung her, füllt Reagensröhren etwa bis zur Hälfte mit der heißen Lösung und läßt erstarren. Mit Vorteil verwendet man möglichst gereinigte, ausgewaschene usw. gallertbildende Stoffe. Dann gießt man die zu untersuchende Lösung darüber, und läßt die Röhren möglichst unter Vermeidung von Temperaturschwankungen stehen. Als Vergleichsobjekt nimmt man etwa einen in Wasser echt gelösten Farbstoff oder ein gefärbtes Salz, z. B. Safranin oder Kupfersulfat. Ist die zu untersuchende Lösung ebenfalls gefärbt, so sieht man nach Verlauf von vielleicht zwei Tagen Bilder wie in Fig. 2 (Tafel I); während nicht kolloide, also molekulardisperse oder echte Lösungen sich allmählich in der Gallerte ausbreiten, bleibt bei kolloid gelösten Stoffen die Grenze zwischen Lösung und Gallerte scharf und rückt nicht oder nur wenig vor. Stoffe in kolloidem Zustande diffundieren m. a. W. praktisch nicht oder doch im Verhältnis zu molekular gelösten äußerst langsam.

Befürchtet man, daß durch die zufällig große Dichte der zu untersuchenden Flüssigkeit die letztere mechanisch durch

die eigene Schwere in die Gallerte hineingedrückt wird, so legt oder stellt man mit der Mündung nach unten ein derartig halb mit Gallerte gefülltes ev. kleineres Röhrchen auf den Boden eines Gefäßes mit der Untersuchungsflüssigkeit. Das nach einigen Tagen herausgenommene und sorgfältig abgewaschene Röhrchen zeigt dann die beschriebenen Erscheinungen ebenfalls. Ist die zu untersuchende Flüssigkeit farblos, oder doch nicht genügend gefärbt, so entfernt man durch vorsichtiges, aber kurzes Anwärmen (z. B. durch Hineintauchen in kochendes Wasser) den Gallertzylinder aus dem Rohre, zerteilt ihn in mehrere möglichst gleichgroße Teilzylinder oder Scheiben und untersucht die einzelnen Scheiben analytisch auf ihren Gehalt an dem betreffenden Stoffe.

Diese Methode versagt im allgemeinen bei der Analyse von Isokolloiden und natürlich auch dann, wenn energischere chemische und kolloid-chemische Reaktionen zwischen Gallerte und Untersuchungsflüssigkeit eintreten. In diesem Falle muß zu den anderen Methoden gegriffen werden.

10. Dialytische Versuche.

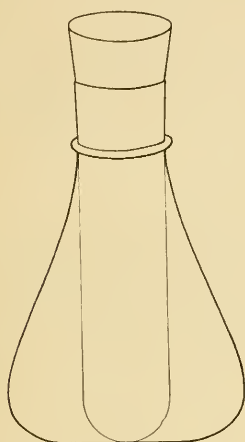
b) Die Dialyse, ein eng mit der Diffusion verwandter Vorgang, beruht auf der Eigentümlichkeit tierischer, pflanzlicher und künstlicher Membranen, kolloid gelösten Stoffen, im Gegensatz zu molekulardipers gelösten, den Durchtritt zu wehren, falls die betr. Flüssigkeit durch eine solche Membran von dem reinen Dispersionsmittel (Lösungsmittel) getrennt ist. Die am häufigsten verwandten und handlichsten Membranen bestehen aus Pergamentschläuchen, aus in einem Stück gearbeiteten sog. Diffusionshülsen (siehe Fig. 3 und 4), ev. auch aus Schweins- oder Fischblase und schließlich auch aus künstlich hergestellten Kolloidmembranen. Die letzteren stellt man sich her, indem man ein gut gereinigtes großes Reagensrohr in Äther-Alkohol-Kollodiumgemische taucht, durch Verdunstenlassen die Schicht schwach erhärten läßt, den Vorgang so oft wiederholt, bis die Schichtdicke genügend dick erscheint, eventuell durch Auswässern härtet und schließlich den Kollodiumsack durch vorsichtiges Drücken oder durch Umkrempeln vom Glase zieht.[1]) Für kolloidanalytische Zwecke,

---

[1]) Verschiedene Herstellungsmethoden finden sich näher angegeben bei A. Cotton und H. Mouton: Les Ultramicroscopes. Paris

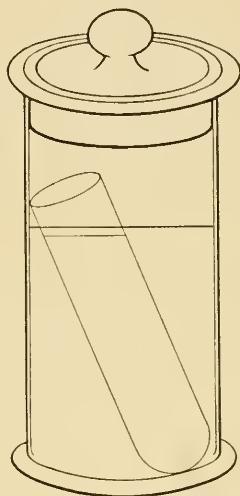
bei denen nur verhältnismäßig kleine Flüssigkeitsmengen in Frage kommen, erweist sich als besonders praktisch die Verwendung von Diffusionshülsen (Schleicher und Schüll) in der angegebenen Anordnung (Fig. 3). Man sucht sich einen kleinen Erlenmeyer-Kolben, durch dessen Hals die trockne Diffusionshülse nur mit etwas Druck hineingeht, füllt die Flasche vorher mit dem betr. reinen Lösungsmittel, gibt die zu untersuchende Flüssigkeit in den Dialysator hinein und verschließt den letzteren mit einem Korkstopfen. Auf diese

Fig. 3.



Einfacher Dialysator
für analytische Zwecke.

Fig. 4.



Einfacher Dialysator
für analytische Zwecke.

Weise, insbesondere auch durch eine meist eintretende geringe Quellung der Membran, die ein sehr dichtes Anschließen derselben an die Flaschenwand bewirkt, werden Verstaubung und Verdunstung bei mehrtägigen Versuchen wesentlich herabgesetzt. Hat man alkoholische usw. Lösungen, so können natürlich Kollodiumhülsen nicht verwendet werden. Im letzteren Falle verwendet man zweckmässige Stöpselgläser, in die man den Dialysator etwa entsprechend Fig. 4 hineinstellt oder -hängt.

Kolloide und kristalloide Lösungen unterscheiden

1906, S. 117; L. Bigelow, Journ. Am. Chem. Soc. 29, 1576 (1907); J. Duclaux, Journ. Chem. Phys. 7, 430 (1909); W. Biltz und A. v. Vegesack, Zeitschr. f. physik. Chem. 63, 369 (1909).

sich im Dialysator dadurch, daß erstere nicht durch die Membran in die Außenflüssigkeit übergehen, im Gegensatz zu den letzteren. Man findet gelegentlich, daß in Flüssigkeiten sowohl kolloid wie molekulardispers gelöste „Phasen" vorhanden sind, insofern als z. B. anfangs Teile der Flüssigkeit hindurchgehen, nicht aber mehr, wenn man die Außenflüssigkeit ein- bis zweimal gewechselt hat. Zuweilen durchdringt ein gelöster Stoff Kollodium, während er von dem meist dichteren Pergamentpapier zurückgehalten wird. Man hat es offenbar dann mit sehr „hochdispersen" (feinzerteilten) Kolloiden zu tun, oder anders ausgedrückt, mit Stoffen, die sich in einem mittleren Stadium zwischen kolloider und molekulardisperser Lösung befinden.

Für genauere Bestimmungen des „Zerteilungsgrades" dienen die sogenannten Ultrafilter, die aber wegen ihrer etwas komplizierteren Beschaffenheit nicht an dieser Stelle besprochen werden können (s. w. u.).

11. Übergangssysteme.

Es wird im allgemeinen stets möglich sein, mittels einer oder einiger dieser genannten Methoden zu entscheiden, ob ein gelöster Stoff sich in kolloidem oder molekulardispersem Zustande befindet. Allerdings wird man auch auf Fälle stoßen, in denen ein und dieselbe Flüssigkeit mit verschiedenen Methoden verschieden deutliche Resultate gibt. So zeigt z. B. sehr reines Kongorot nur einen schwachen Tyndallkegel, wird jedoch durch Pergamentpapier praktisch vollständig zurückgehalten; auch Eiweißlösungen verhalten sich in gewissen Konzentrationen ähnlich usw. Es ist daher stets nicht nur zweckmäßig, sondern für eine überzeugte Charakterisierung notwendig, daß mehrere der angegebenen Erkennungsmethoden angewandt werden. Aber auch dann können sich gelegentlich, wennschon verhältnismäßig selten, Zweifel ergeben, ob man es mit einer kolloiden oder molekulardispersen Lösung zu tun hat. In diesen Fällen handelt es sich um die außerordentlich interessanten sog. Übergangssysteme zwischen beiderlei Lösungen, deren nähere Charakterisierung indessen nur durch die feineren Methoden der Kolloidchemie und physikalischen Chemie: Ultramikroskopie, Ultrafiltration, Molekulargewichtsbestimmung usw. erfolgen kann.

II. Elementare spezielle Kolloidanalyse.

12. Suspensoide und Emulsoide. Bei eingehenderer Beschäftigung mit Stoffen in kolloidem Zustande erkennt man bald, daß sich die vielen auftretenden Einzelfälle zu zwei Klassen von Systemen anordnen, die untereinander recht beträchtliche Verschiedenheiten aufweisen, trotzdem sie in den oben genannten allgemeinen Kolloideigenschaften übereinstimmen. Man nennt diese zwei Gruppen kolloider Lösungen Suspensionskolloide (Suspensoide) und Emulsionskolloide (Emulsoide), oder auch lyophobe (hydrophobe) und lyophile (hydrophile) Kolloide. Auf die theoretischen Grundlagen dieser Bezeichnungen wird später eingegangen werden; bemerkt sei noch, daß die für je eine Gruppe angeführten zwei Namen sich zwar nicht theoretisch vollständig, wohl aber praktisch decken. Hat man also mittels der oben angegebenen allgemeinen Methoden gefunden, daß eine kolloide Lösung vorliegt, so erscheint zunächst von Interesse festzustellen, ob man es mit einem Suspensoid oder mit einem Emulsoid zu tun hat. Von den mannigfachen Verschiedenheiten zwischen beiden Kolloidklassen seien die folgenden als besonders charakteristisch und mit einfachen Mitteln feststellbar angeführt.

13. Innere Reibung. Suspensoide Kolloide haben, namentlich in nicht zu großen Konzentrationen, eine innere Reibung, die nur unmerklich größer ist als die des reinen Dispersionsmittels (Lösungsmittels). Im Gegensatz hierzu ist es für Emulsionskolloide charakteristisch, daß sie schon in kleinen Konzentrationen wesentlich schwerer beweglich sind als das reine Dispersionsmittel, und daß sie bei etwas höheren Konzentrationen eine ölartige, besonders häufig sogar eine gallertartige Konsistenz annehmen. Hinzukommt, daß die innere Reibung der Emulsionskolloide meist außerordentlich schnell zunimmt bei Abkühlung, im Gegensatz wiederum zu dem normalen Temperaturverhalten der Suspensionskolloide. Experimentell kann man am einfachsten eine ziemlich gute Schätzung der inneren Reibung und ihrer Variation mit Konzentration und Temperatur dadurch feststellen, daß man die Auslaufszeiten eines konstanten Volums aus ein und derselben, z. B. 10 ccm-

Pipette bestimmt. Die innere Reibung ist in erster Annäherung umgekehrt proportional der Auslaufszeit.

14. Koagulation. Es ist ein Charakteristikum kolloider Lösungen, unter dem Einfluß einer großen Anzahl verschiedener Faktoren den kolloid gelösten Stoff ausfallen zu lassen, m. a. W. zu „koagulieren" (s. Taf. II). Namentlich erweisen sich Elektrolyte, z. B. Neutralsalze als wirksame Koagulatoren. Suspensionskolloide unterscheiden sich nun ganz wesentlich von Emulsionskolloiden dadurch, daß sie schon auf Zusatz sehr geringer Mengen von Salzen, namentlich von solchen mit mehrwertigem Kation, koagulieren, während Emulsionskolloide erst bei Zusatz viel größerer Salzmengen ausflocken. Dies gilt insbesondere für Hydrosole, d. h. Kolloide mit wässerigem Dispersionsmittel. Wählt man z. B. als Koagulationsmittel Aluminiumsulfat (eine gewöhnliche Alaunlösung tut dieselben Dienste), so fallen praktisch alle Suspensionskolloide aus bei einer Lösungskonzentration von ca. 1 Prozent. Bei typischen Emulsionskolloiden sind dagegen viel höhere Konzentrationen notwendig, ja in manchen Fällen koagulieren Neutralsalze erst, wenn sie bis zur Sättigung eingetragen werden. Bemerkt sei noch, daß man bei derartigen qualitativen Versuchen Schwermetallsalze tunlichst vermeidet, da sie vielfach ganz abnorme Koagulationswirkungen haben.

15. Einfluß der Konzentration. Auch hier werden sich zuweilen Fälle ergeben, in denen sowohl das Verhalten der innern Reibung als auch die Koagulierbarkeit nicht eindeutig oder überzeugend eine Kennzeichnung gestatten. Es sei in diesem Zusammenhange empfohlen, bei Suspensionskolloiden nicht zu konzentrierte und bei Emulsionskolloiden nicht allzu verdünnte Lösungen miteinander zu vergleichen. Auch hier existiert eine Reihe höchst interessanter Übergangssysteme, deren nähere Charakterisierung nur durch eingehendere quantitative Untersuchung erfolgen kann. Desgleichen ergibt sich auch hier wieder der wichtige Schluß, daß ebenso wie ganz allgemein der kolloide, so auch der suspensoide oder emulsoide Zustand nicht eine konstante oder integrierende Eigenschaft eines chemischen Stoffes ist, sondern vielmehr das Resultat einer ganzen Reihe physikalisch-chemischer Variabeln, die einen besonderen Zustand der Stoffe ergeben.

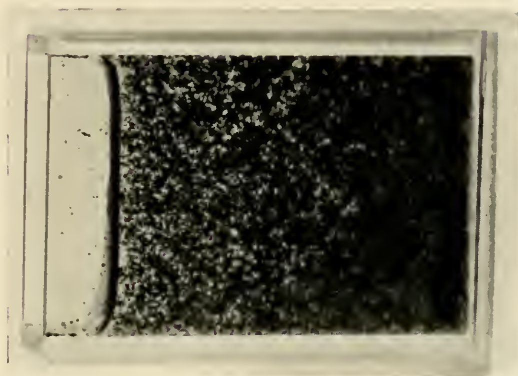
Koagulation einer wässerigen Suspension von Lampenschwarz
(nach E. E. Free.)

Fig. 5.



a) unkoaguliert

Fig. 6.



b) koaguliert durch Zusatz von 2 % Schwefelsäure.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN

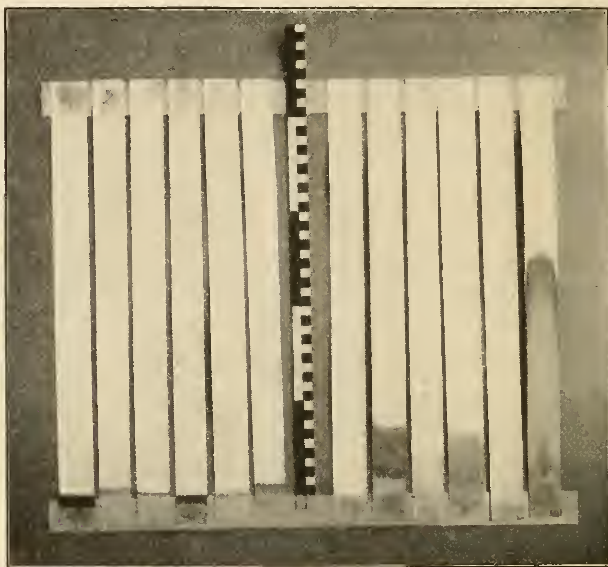
16. Elektrische Charakteristik der Kolloide. Eine sehr charakteristische und für viele Eigentümlichkeiten kolloider Lösungen wichtige Eigenschaft ist ihr elektrisches Verhalten. Die meisten kolloidgelösten Stoffe zeigen nämlich eine elektrische Ladung gegenüber ihrem Dispersionsmittel (Lösungsmittel), wennschon die Größe dieser Ladung stark variiert. Besonders charakteristisch erweist sich der Sinn dieser Ladung insofern, als man negativ und positiv geladene kolloidgelöste Stoffe unterscheiden kann. Das einfachste Mittel, den Sinn dieser Ladung festzustellen, beruht auf der sehr interessanten, von F. Fichter und N. Sahlbom festgestellten Verschiedenheit bei der sog. Kapillaranalyse kolloider Lösungen mit Filtrierpapierstreifen. Taucht man nämlich einen Filtrierpapierstreifen mit dem unteren Ende in eine kolloide Lösung, so treten je nach dem Sinne der elektrischen Ladung des Kolloids folgende zwei Fälle ein: Handelt es sich um ein negatives Kolloid, so wandert dasselbe gleichzeitig mit seinem Dispersionsmittel in den Papierstreifen hinauf, je nach der Papiersorte und den speziellen Eigenschaften des Kolloids 20 und mehr Zentimeter. Handelt es sich jedoch um ein positives Kolloid, so steigt zwar das Dispersionsmittel bis zu normaler Höhe, nicht aber die kolloide Phase, die sich vielmehr nur wenig über die Eintauchszone erhebt und dort meist stark konzentriert resp. koaguliert wird. Positive Kolloide werden also durch „Kapillarisieren" mit Filtrierpapierstreifen von ihrem Dispersionsmittel getrennt. Beistehende Figur 7 nach N. Sahlbom veranschaulicht dies Verhalten.

17. Gegenseitige Ausfällung von Kolloiden. Ein anderes Mittel, um schnell den Ladungssinn eines kolloid gelösten Stoffes zu erkennen, beruht auf der Regel, daß sich entgegengesetzt geladene Kolloide ausfällen. Hält man sich zwei typische Versuchslösungen vorrätig (z. B. das positive Eisenhydroxydsol und das negative Schwefel- oder Arsentrisulfidsol), so kann man vielfach die Ladung des zu untersuchenden Kolloids dadurch bestimmen, daß man nachsieht, mit welcher von diesen zwei Lösungen es einen Niederschlag ergibt. Die Ladung des zu untersuchenden Kolloids ist also entgegengesetzt zu der des fällenden, bekannten Kolloids. Es sei bemerkt, daß nicht in allen Fällen sich eine Entscheidung durch

diese Methode herbeiführen läßt (siehe den Abschnitt über kolloide Koagulation dieses Buches).

18. Elektrophorese. Hat man schließlich elektrischen Strom zur Verfügung, so kann man aus der Richtung der sog. elektrophoretischen Wanderung[1]) der kolloiden Phase ihren Ladungssinn bestimmen. Man füllt zu diesem Zwecke das

Fig. 7.



Steighöhe positiver Kolloide — Steighöhe negativer Kolloide

(nach N. Sahlbom, Koll. Beih. 2, 92 (1910).

Die auf der rechten Seite kapillarisierten positiven Kolloide (sämtlich Metalloxyde) werden sofort scharf an der Eintauchsgrenze auf dem Papier ausgefällt. Die auf der rechten Seite (von links nach rechts: Gold, Silber, Arsensulfid, Antimonsulfid, Berliner Blau, Selen) kapillarisierten Kolloide wandern hinauf und werden von dem stets hinaufgehenden Lösungsmittel (Wasser) durch eine diffuse Übergangsschicht getrennt. Je nach der Farbe und Konzentration der Lösungen ist dies auf der Photographie verschieden gut zu sehen. Näheres siehe den Abschnitt unter „Kapillaradsorption" in Teil III des Buches.

Kolloid in ein U-Rohr, durch dessen mit Korken und Platin versehenen Enden der Strom zugeführt wird. Häufig genügen schon, falls man genügend lange wartet, einige Akkumulatoren,

---

[1]) Näheres über diese Erscheinungen siehe Kap. 8 des Buches.

um eine Verschiebung des Kolloids entweder zur Anode oder zur Kathode herbeizuführen. Wandert das Kolloid zur Anode, so ist es negativ, wandert es zur Kathode, so ist es positiv geladen. Auch hier treten mitunter verwickeltere Vorgänge ein, so daß eine gleichzeitige Anwendung der vorhergenannten Methoden zu empfehlen ist.

Ist das zu untersuchende Kolloid farblos, so müssen event. in sich leicht ergebender Weise chemische analytische Methoden mit herangezogen werden.

19. Übersicht. Zum Schluß sei der leichteren Orientierung halber vorstehender qualitativ kolloidchemischer Analysengang übersichtlich mit Stichworten nochmals zusammengestellt.

A. Elementare allgemeine Kolloidanalyse.

I. Chemisch homogene Flüssigkeiten.

a) restlos hylotrop umwandelbar, scharfe Siede- und Gefriertemperaturen, normale molekulare Oberflächenenergie usw.	normale Flüssigkeiten.
b) physikalische Gemische von Stoffen gleicher analytischer Zusammensetzung, aber verschiedener „Körpereigenschaften“ wie Siedepunkt, mol. Oberflächenenergie usw.; Gemische isomerer, polymerer Stoffe, stark assoziierte Flüssigkeiten usw.	Isodispersoide ev. Isokolloide.[1])

II. Chemisch heterogene Flüssigkeiten.

c) mikroskopisch heterogen, die Bestandteile sind durch gewöhnl. Filter voneinander trennbar, leichte Sedimentierung ev. mit Hilfe mäßigen Zentrifugierens, freiwillige Abscheidungen meist wieder aufschwemmbar.	grobe Dispersionen (Suspensionen und Emulsionen).
d) optisch, wenigstens in kleinen Konzentrationen homogen, gut diffundierend (Versuch mit Gallerten), durch Membranen dialysierend (Versuch im Dialysator) usw.	molekulardisperse Lösungen.
e) makroskopisch häufig trüb, Tyndall-Versuch positiv (Anwendung des Nicols zur Unterscheidung von Fluoreszenz), nicht oder schlecht diffundierend (Vers.), nicht dialysierend (Vers.) usw.	kolloide Lösungen.

[1]) Näheres siehe § 18.

B. Elementare spezielle Kolloidanalyse.

f) innere Reibung nicht wesentlich größer als die des Dispersionsmittels (Vers.); sehr leicht koagulierbar durch Elektrolyte, speziell Salze mit mehrwertigem Kation (z. B. 1 proz. Alaun; Vers.).	Suspensionskolloide (lyophobe Kolloide).
g) innere Reibung schon in kleinen Konzentrationen wesentlich höher als die des reinen Dispersionsmittels, starke Temperaturvariation derselben (Versuch): schwer durch Neutralsalze koagulierbar, d. h. nur durch große Mengen ev. bis zur Sättigung (Vers.).	Emulsionskolloide (lyophile Kolloide).
h) Elektrische Charakteristik. 1. Trennbar durch Kapillaranalyse mit Filtrierpapier (Vers.): Fällung durch S- oder As_2S_3-. Sol (Vers.); elektrophoretische Wanderung zur Kathode.	positive Kolloide.
2. Nicht oder wenig trennbar durch Kapillaranalyse mit Filtrierpapier (Vers.); Fällung durch Eisenhydroxydsol (Vers.); elektrophoretische Wanderung zur Anode.	negative Kolloide.

I. Teil.

Allgemeine Kolloidchemie.

(Theorie des kolloiden Zustandes.)

Erstes Kapitel:

Allgemeine Topographie kolloider Systeme.

§ 2. Kolloide als heterogene Systeme.

1. Begriff der Heterogenität. Kolloide Gebilde, im besonderen kolloide Lösungen, gehören in ihren typischen Vertretern zu den Systemen, welche die allgemeine physikalische Chemie als mehrphasig oder heterogen bezeichnet. Es ist dies das allgemeinste und wohl auch das sicherste Resultat der bisherigen Kolloidchemie.

Unter Phasen versteht man zunächst solche räumliche Gebiete eines der physikalisch-chemischen Betrachtung unterworfenen Gebildes, die in sich gleichförmig sind, von den anderen Gebieten des Gebildes jedoch durch sprungweise oder unstetige Übergänge geschieden werden. So unterscheidet man in einem abgeschlossenen Gefäße, das halb mit Wasser gefüllt ist, eine flüssige und eine gasförmige Phase, beim Zusammengießen von Wasser und Schwefelkohlenstoff erhält man zwei flüssige Phasen, und eine Aufschwemmung z. B. von mikroskopischen Quarzpartikeln in Wasser ergibt eine flüssige und eine feste Phase usw. An den sprungweisen Übergängen erleiden in der Regel sehr viele und besonders die physikalischen Eigenschaften des Gebildes plötzliche Änderungen, so daß sich an diesen Stellen physikalische Trennungsflächen oder einfacher gesagt Ober- oder Grenzflächen vorfinden. Es muß indessen darauf hingewiesen werden, daß in verschiedenen Fällen sehr verschiedene Eigenschaften sowie eine wechselnde Zahl von Eigenschaften sich in diesen Grenzflächen sprungweise ändern können. Man ist also berechtigt, von verschiedenen Arten und Graden der Heterogenität zu sprechen. So können zwei Phasen optisch heterogen, elektrisch oder thermisch aber homogen sein. Auf der anderen Seite ändern sich an der Berührungsfläche einer flüssigen und festen Phase in

der Regel weit mehr physikalische und physikalisch-chemische Eigenschaften als z. B. in der Oberfläche zweier (nicht mischbarer) flüssiger Phasen. Die Unterlassung der Angabe, welche Eigenschaften gemeint wurden, wenn man von der Heterogenität kolloider Systeme sprach, ist zweifellos der Grund mancher Mißverständnisse in der Diskussion über die heterogene Natur der Kolloide gewesen. In gleicher Weise muß im Auge behalten werden, daß auch die allgemeine Beschaffenheit der Grenzflächen nach der Art und der Anzahl der sich in ihr sprungweise ändernden Eigenschaften verschieden sein wird. Man kann in diesem Sinne z. B. die Oberfläche flüssig-flüssig als weniger „ausgesprochen" bezeichnen als die Oberfläche flüssig-fest. In der Tat hat sich in der kolloidchemischen Literatur, wie weiter unten des öfteren erwähnt werden wird, das Bedürfnis nach einer solchen Unterscheidung gezeigt.

2. Physikalische und chemische Heterogenität.

Von besonderer Wichtigkeit für die genaue Charakterisierung der Kolloide als heterogene Systeme ist das Verhältnis von chemischer (analytischer) und physikalischer Heterogenität. Es ergibt sich nämlich bei näherer Betrachtung, daß zwei räumlich getrennte Gebiete eines Gebildes genau dieselbe analytische chemische Zusammensetzung haben können, chemisch-analytisch also homogen sind, während sie physikalisch mit typisch ausgesprochenen Grenzflächen nebeneinander existieren, also als verschiedene Phasen auftreten. Es sei an die sog. allotropen Modifikationen der Elemente, z. B. des Schwefels, erinnert, die z. T. wenigstens lange Zeit hindurch nebeneinander bestehen können. Aber auch analytisch identische chemische Verbindungen, insbesondere Isomere und Polymere, können ein heterogenes System bilden. Man denke etwa an eine Aufschwemmung von festen Metastyrolpartikeln in flüssigem Styrol oder von Kautschuk in Isopren, ferner an eine Kombination nur begrenzt ineinander löslicher Isomere usw. Endlich ist eine, wenn auch häufig nur vorübergehende Koexistenz hylotroper Phasen, d. h. verschiedener Formarten (Aggregatzustände) eines und desselben chemischen Stoffes möglich. Man denke etwa an Wasser und Wasserdampf oder Wasser mit Eisstückchen.

Es ergibt sich aus dieser Überlegung der für die Charakteristik der in diesem Buche betrachteten Gebilde sehr wesentliche Schluß, daß ihre räumliche oder sonstige Heterogenität nicht an eine chemische Heterogenität geknüpft ist, falls man unter der letzteren eine Verschiedenheit der analytischen Zusammensetzung versteht. Vielmehr kommen für uns als kennzeichnend ausschließlich die physikalischen Grenzflächen in Betracht. Tatsächlich unterscheiden sich auch die in obigen Beispielen angeführten analytisch identischen Phasen nicht nur durch die Verschiedenheiten ihrer chemischen Reaktionsfähigkeit, sondern auch z. B. durch optische Differenzen, durch solche der Formart usw., m. a. W. durch ihre verschiedenen „Körpereigenschaften".

Unter (physikalisch) heterogenen Systemen verstehen wir aber ganz allgemein räumliche Kombinationen gleichzeitig vorhandener (koexistierender) Phasen. Es sind dabei Kombinationen von lauter flüssigen, seltener lauter festen, sowie Kombinationen von festen, flüssigen und gasförmigen Phasen möglich. Heterogene Systeme, die nur aus Gasphasen bestehen, sind, wenigstens auf die Dauer, nicht existenzfähig, da alle Gase miteinander mischbar sind (siehe hierzu S. 49).

§ 3. Kolloide als disperse heterogene Systeme.

In gewöhnlichen Fällen kann man die Zahl und die Formart der Phasen eines heterogenen Systems ohne weiteres makroskopisch bestimmen. Man denke z. B. an die oben angegebenen Beispiele heterogener Systeme. Von diesen makroheterogenen Systemen unterscheiden sich die Gebilde, zu denen die kolloiden Lösungen gehören, besonders durch folgende zwei Eigentümlichkeiten.

1. Die Phasen berühren sich unter außerordentlich großer Oberflächenentwicklung od. -Krümmung.

Zunächst ist der Wert der absoluten Berührungsfläche, d. h. die Anzahl der Quadratzentimeter usw., ein sehr großer. Viel wesentlicher und charakteristischer ist jedoch der Umstand, daß der Wert der spezifischen Oberfläche[1]), des Quotienten aus

[1]) Wo. Ostwald, Pflügers Arch. f. d. ges. Physiol. 94, 251 (1903). Siehe übrigens auch J. M. van Bemmelen, Die Absorption, Ges. Abhandl., Dresden 1910, S. 23.

Oberfläche und Volum, in kolloiden Systemen außerordentlich groß ist. Man kann diese Eigentümlichkeit auch dadurch charakterisieren, daß man von einer großen Konzentration der Oberfläche im Volum resp. in der Volumeinheit spricht. — Die unmittelbare Anschauung würde in der Kleinheit der einzelnen Teile der Phasen das Charakteristikum dieser Art heterogener Systeme erblicken, und in der Tat spricht man auch häufig von einer weitgehenden Zerkleinerung oder Zerteilung der Phasen. Indessen ist darauf aufmerksam zu machen, daß erst das gleichzeitige Vorhandensein einer großen Zahl kleiner Teile in einem relativ kleinen Volum die Eigentümlichkeiten derartiger Systeme hervorruft. Diese Erwägung zeigt auch, daß nicht so sehr der große Wert der absoluten als derjenige der relativen oder spezifischen Oberfläche hier in Frage kommt.

2. Die Phasen sind innerhalb des Systems so verteilt, daß das ganze System äußerlich homogen erscheint.

In jedem, wenn auch nicht minimalen Volumteil besteht also die gleiche durchschnittliche Zusammensetzung. Offenbar ist diese zweite Eigentümlichkeit eng mit der unter a genannten verknüpft, da eine solche räumlich gleichmäßige Orientierung der Phasen nur beim Vorhandensein einer großen spezifischen Oberfläche möglich ist. Genauer gesagt wächst die Gleichmäßigkeit dieser Orientierung gleichsinnig mit dem Zerteilungsgrade der Phasen.

Es sei hervorgehoben, daß die unter a genannte Eigenschaft wichtiger und charakteristischer für derartige Gebilde ist als die gleichmäßige räumliche Verteilung der Phasen. Allerdings hat sich der Begriff des „Kolloids" oder richtiger der des „kolloiden Zustandes" an der Hand der den räumlich homogenen Systemen entsprechenden Gebilde entwickelt, nämlich an der Hand der kolloiden Lösungen. Es gibt indessen auch Systeme, die in das Gebiet der Kolloidchemie gehören, und deren Phasen noch nicht, oder aber nicht mehr gleichmäßig ineinander verteilt sind. Zu den ersteren Systemen gehören z. B. quellende Gebilde im Anfangsstadium oder nach Erreichung des Quellungsmaximums bei Vorhandensein eines Überschusses des Quellungsmittels; Systeme, deren räumlich homogene Beschaffenheit verloren geht, sind koagulierende kolloide Lösungen. Offenbar führen aber z. B. die Vorgänge der Quel-

lung zu räumlich homogenen Systemen, wobei homogen immer im obigen relativen Sinne zu verstehen ist; andererseits gehen die Koagulationsvorgänge von derartigen Systemen aus. Diese räumlich homogene Zukunft oder Abkunft bestimmt also die Zugehörigkeit von derartigen Gebilden zu der hier zu erörternden Systemklasse.

Es geht aus diesen Betrachtungen weiterhin hervor, daß die kolloiden Lösungen im Mittelpunkt der Kolloidchemie stehen und stets gemeint werden sollten, wenn man allgemein von „Kolloiden" spricht. Von Th. Graham ist in sehr zweckmäßiger Weise für diese räumlich homogenen Systeme auch die besondere Bezeichnung „Sol" eingeführt worden. Im Gegensatz hierzu nennt man nach Graham Systeme räumlich homogener Herkunft oder Zukunft „Gele".

Heterogene Systeme mit den genannten zwei Eigentümlichkeiten bezeichnet man nach Wo. Ostwald[1]) als disperse heterogene Systeme, oder mit einer von P. P. von Weimarn vorgeschlagenen Abkürzung einfach als „Dispersoide".[2]) Synonym hiermit ist die von G. Bredig[3]) vorgeschlagene Bezeichnung „mikroheterogene" Systeme. Das allgemeinste Ergebnis der bisherigen Kolloidforschung besteht also in der Einordnung der kolloiden Systeme in die allgemeine Klasse der Dispersoide, resp. in der Erkenntnis, daß der kolloide Zustand der Stoffe ein besonderer Fall des dispersoiden Zustandes ist.

§ 4. Disperse Phase und Dispersionsmittel.

Bei näherer Betrachtung eines einfachen, z. B. zweiphasigen Dispersoids, etwa einer Suspension, erkennt man leicht, daß die zwei Phasen geometrisch oder gestaltlich voneinander verschieden sind. Am häufigsten setzt sich die eine Phase aus einer großen Anzahl einzelner Teilvolumina oder Phasenteile zusammen, die voneinander getrennt sind. Wegen der Gleichartigkeit dieser Phasenteile in den meisten und wichtigsten

[1]) Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 1, 291, 331 (1907).

[2]) P. P. von Weimarn, Koll. Zeitschr. 3, 26 (1908). — Allerdings verwendet hier P. P. von Weimarn diesen Namen in etwas modifiziertem Sinne.

[3]) G. Bredig, Zeitschr. f. Elektrochem. 12, 589 (1906).

Eigenschaften pflegt man nur ihre Summe in Betracht zu ziehen, resp. als eine Phase zu bezeichnen. Die Phasenteile können wirklich oder in erster Annäherung Kugelgestalt, aber auch kristallinische Form besitzen; weiterhin können sie beweglich oder nicht beweglich sein. Die andere Phase ist in der Regel in sich zusammenhängend und trennt die meist schwebenden Partikel, Tröpfchen oder Bläschen der anderen Phase. Da diese beiden Phasen in der Kolloidchemie sehr oft unterschieden werden müssen, haben sie besondere Namen erhalten. Man nennt die fein verteilte zusammenhanglose Phase die disperse Phase; die andere zusammenhängende oder „geschlossene" Phase, welche in gewöhnlichen Lösungen das Lösungsmittel darstellen würde, heißt bei kolloiden Systemen das Dispersionsmittel[1]). Die englischen Autoren nennen die disperse Phase auch „internal phase" im Gegensatz zur „external phase", dem Dispersionsmittel. Die französischen Forscher unterscheiden zwischen „micelles, granules colloidaux" und „milieu extérieur".

Diese normale und typische geometrische Beschaffenheit kann in manchen Fällen einem anderen komplizierteren Verhalten speziell der dispersen Phase Platz machen. Die letztere kann nämlich ebenfalls in sich zusammenhängend sein und in Form eines Fadenwerks, Netzes, Schwammes usw. das Dispersionsmittel durchziehen. Derartige Systeme werden z. B. in den Anfangsstadien mancher Koagulationsvorgänge gebildet (siehe das Kap. über „Koagulation"). Unter diesen Umständen fällt offenbar die auf die geometrische Verschiedenheit begründete Unterscheidung zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel fort; höchstens wird man die im Überschuß vorhandene Phase als Dispersionsmittel bezeichnen.

Bei heterogenen Systemen von mehr als zwei Phasen sind naturgemäß die Verhältnisse viel mannigfaltiger. In den wichtigsten und typischen Fällen existieren mehrere disperse Phasen in räumlich getrennten Phasenteilen in einem gemeinsamen Dispersionsmittel. So finden z. B. alle Reaktionen zwischen Kolloiden untereinander, wie sie etwa die Immunstoffe zeigen, in einem gemeinschaftlichen Dispersionsmittel statt. Systeme, in denen eine der dispersen Phasen in sich zusammen-

---

[1]) Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 1, 291, 331 (1907).

hängend ist, während die andere aus einzelnen Teilphasen besteht, sind z. B. Membranen kolloider Herkunft, durch welche eine kolloide Lösung filtriert wird.

§ 5. Spezifische Oberfläche in Dispersoiden; Dispersitätsgrad.

Oben wurde die außerordentlich große Oberflächenentwicklung der Phasen oder der hohe Wert ihrer spezifischen Oberfläche als Hauptcharakteristikum der Dispersoide angegeben. Es ist nun zu beachten, daß in einem zweiphasigen typischen Dispersoid folgende dreierlei spezifischen Oberflächen zu unterscheiden sind:

1. $$\frac{\text{Absolute Oberfläche der gesamten dispersen Phase}}{\text{Gesamtvolum der dispersen Phase}},$$

2. $$\frac{\text{Absolute Oberfläche des Dispersionsmittels}}{\text{Gesamtvolum des Dispersionsmittels}},$$

3. $$\frac{\text{Absolute Oberfläche eines einzelnen Teilchens der dispersen Phase}}{\text{Volum eines einzelnen Teilchens der dispersen Phase}}.$$

Die zuerst genannte spezifische Oberfläche ist zweifellos die das System am besten charakterisierende. Bei Vorgängen innerhalb eines Dispersoids, die von Oberflächenänderungen begleitet werden, können alle drei, müssen aber stets zwei spezifische Oberflächen ihre Werte ändern. Verdünnt man z. B. eine Suspension von Quarzteilchen, so ändern sich nur die erstgenannten zwei spezifischen Oberflächen. Allerdings variiert in kolloiden Systemen, wie weiter unten noch gezeigt werden wird, nicht selten bei Konzentrationsänderungen auch die dritte spezifische Oberfläche oder die Größe der dispersen Teilchen. Bei Koagulationsvorgängen nehmen in der Regel alle drei spezifischen Oberflächen ab.

Von Interesse ist es nun, sich an der Hand eines Beispiels zu veranschaulichen, wie groß die Werte der absoluten und spezifischen Oberflächen in Dispersoiden sind, und besonders, wie schnell diese Werte etwa bei immer weitergehender Zerteilung eines gegebenen Volums wachsen. Nehmen wir an, daß das zu zerteilende Volum Würfelgestalt hat und beibehält, so veranschaulicht Tab. 1 das Wachstum der gesamten und spezifischen Oberfläche bei dezimaler Zerteilung.

Tabelle 1.

Wachstum der Oberflächenwerte eines Würfels bei zunehmender dezimaler Zerteilung.

Seitenlänge	Anzahl der Würfel	Gesamtoberfläche / Gesamtvolumen	Spezifische Oberfläche
1 cm	1	6 qcm	6
1 mm $=1\times10^{-1}$ cm	10^3	60 „	$6\cdot10^1$
0,1 „ $=1\times10^{-2}$ „	10^6	600 „	$6\cdot10^2$
0,01 „ $=1\times10^{-3}$ „	10^9	6000 „	$6\cdot10^3$
1 μ $=1\times10^{-4}$ „	10^{12}	6 qm	$6\cdot10^4$
0,1 „ $=1\times10^{-5}$ „	10^{15}	60 „	$6\cdot10^5$
0,01 „ $=1\times10^{-6}$ „	10^{18}	600 „	$6\cdot10^6$
1 μμ $=1\times10^{-7}$ „	10^{21}	6000 „	$6\cdot10^7$
0,1 „ $=1\times10^{-8}$ „	10^{24}	6 qhm	$6\cdot10^8$
0,01 „ $=1\times10^{-9}$ „	10^{27}	60 „	$6\cdot10^9$
0,001 „ $=1\times10^{-10}$ „	10^{30}	6 qkm	$6\cdot10^{10}$

Nun vermögen wir auf optischem Wege mittelst des Ultramikroskops von H. Siedentopf und R. Zsigmondy (siehe später) noch Teilchen von etwas weniger als 10 μμ Durchmesser zu differenzieren. Ein bis zur ultramikroskopischen Sichtbarkeitsgrenze zerteilter Würfel aus metallischem Golde würde also eine Gesamtoberfläche von über 600 qm und eine spezifische Oberfläche von $6 . 10^6$ besitzen. Schon an dieser Stelle gelangen wir in das Gebiet der „molekularen" Dimensionen. So berechneten Lobry de Bruyn und Wolff[1]) für das Stärkemolekül einen ungefähren Durchmesser von 5 μμ. Könnte man einen Kubikzentimeter trockne Stärke molekular verteilen, d. h. im gewöhnlichen Sinne des Wortes „auflösen", so würde die Stärke mit dem Lösungsmittel eine Gesamtoberfläche von mehreren 1000 qm bilden. Ziehen wir weiterhin die Molekulardimensionen von Gasen und kristalloid gelösten Stoffen in Betracht, so erhalten wir unter Annahme des Mittelwertes $1 . 10^{-8}$ cm für den Moleküldurchmesser bei einem Kubikzentimeter gelösten Stoffes Werte von mehreren Hektaren. So wäre etwa in 100 ccm einer Zuckerlösung von 10 Volumprozent eine „innere Oberfläche" von ca. 50 Hektaren „enthalten", selbst wenn wir den Zuckermolekülen die denkbar kleinste relative Oberfläche, die Kugelform, zuschreiben würden. Machen wir endlich die Annahme, daß auch Ionen und Elektronen von ihrem Dispersionsmittel durch Oberflächen getrennt

[1]) Lobry de Bruyn und Wolff, Rec. Trav. chim. Pays. Bas. 23, 155 (1904).

sind, und in der Tat muß z. B. eine elektrische Heterogenität oder elektrische Oberfläche mit Notwendigkeit angenommen werden, so erreichen die absoluten und besonders die spezifischen Oberflächen noch ungeheure Werte.

Bemerkt sei noch, daß rechnerisch das Oberflächenwachstum eines Würfels bei fortschreitender Zerteilung ausgedrückt werden kann durch die Formel

$$\Sigma O = 6\left(\frac{a}{m}\right)^2 \cdot m^3 = 6 a^2 m.$$

Hierbei ist ΣO die Gesamtoberfläche in qcm, a die Kantenlänge der Einzelwürfel in cm, und m^3 die Anzahl der Würfel. Das zu zerteilende Ausgangsvolum beträgt dabei 1 ccm (H. Mayer)[1]). Da nun die Einheit der spezifischen Oberfläche $= \frac{1 \text{ qcm}}{1 \text{ ccm}}$ ist[2]), so ergeben die nach der Formel für $a = 1$ berechneten Oberflächenwerte gleichzeitig die der spezifischen Oberfläche oder des Dispersitätsgrades.

Statt des Begriffes der spezifischen Oberfläche können wir auch den vielleicht etwas anschaulicheren des „Dispersitätsgrades" einführen. Der Dispersitätsgrad nimmt also z. B. stark zu mit progressiver Zerteilung eines gegebenen Volums.

Bekanntlich zeigen nun schon die Oberflächen fester und flüssiger Körper von gewöhnlichen Dimensionen eine ganze Reihe eigentümlicher Erscheinungen, deren Intensität gleichsinnig mit der absoluten und spezifischen Oberfläche der betreffenden Körper wächst. Es sei erinnert an die Verdichtungserscheinungen der Gase an festen Oberflächen, an die mannigfaltigen Wirkungen der Oberflächenspannung in Flüssigkeitsflächen, ferner daran, daß die Mehrzahl der elektrischen Erscheinungen sich an Oberflächen abspielt usw. Zu berücksichtigen ist dabei, daß weniger die absolute als die spezifische Oberfläche für das Zustandekommen dieser Erscheinungen verantwortlich zu machen ist. So treten z. B. die Kapillarerscheinungen in größerem Maßstabe eben nur an stark gekrümmten Oberflächen auf. Weiterhin vergleiche man etwa die Wirkungen einiger Quadratmeter Platinblech oder z. B. den Einfluß der aus Platin bestehenden Gefäßwände auf ein

[1]) H. Mayer, Koll. Beihefte 1, 62 (1909).

[2]) Siehe auch Wilh. Ostwald, Grundr. d. allg. Chemie 4. Aufl. (Leipzig 1909), S. 531.

Knallgasgemisch mit der Wirkung, die einige Milligramm Platinmohr von ungefähr gleicher absoluter, aber außerordentlich viel größerer spezifischer Oberfläche ausüben. Es ist mit Notwendigkeit anzunehmen, daß alle diese Erscheinungen, die schon bei gewöhnlichen Oberflächen beobachtet werden können, ganz außerordentlich an Intensität zunehmen, möglicherweise aber auch sich qualitativ ändern werden, falls es sich um Dispersoide mit derartigen immensen inneren Oberflächen handelt. Es werden weiterhin auch Energiearten, welche in makroheterogenen Systemen eine so geringfügige Rolle spielen, daß sie vernachlässigt werden können, in Dispersoiden wesentliche Faktoren darstellen. Weiteres über die spezielle Energetik der Dispersoide siehe S. 78ff.

§ 6. Klassifikation der Dispersoide nach ihrem Dispersitätsgrade.

7. Klassifikation nach Zsigmondy.

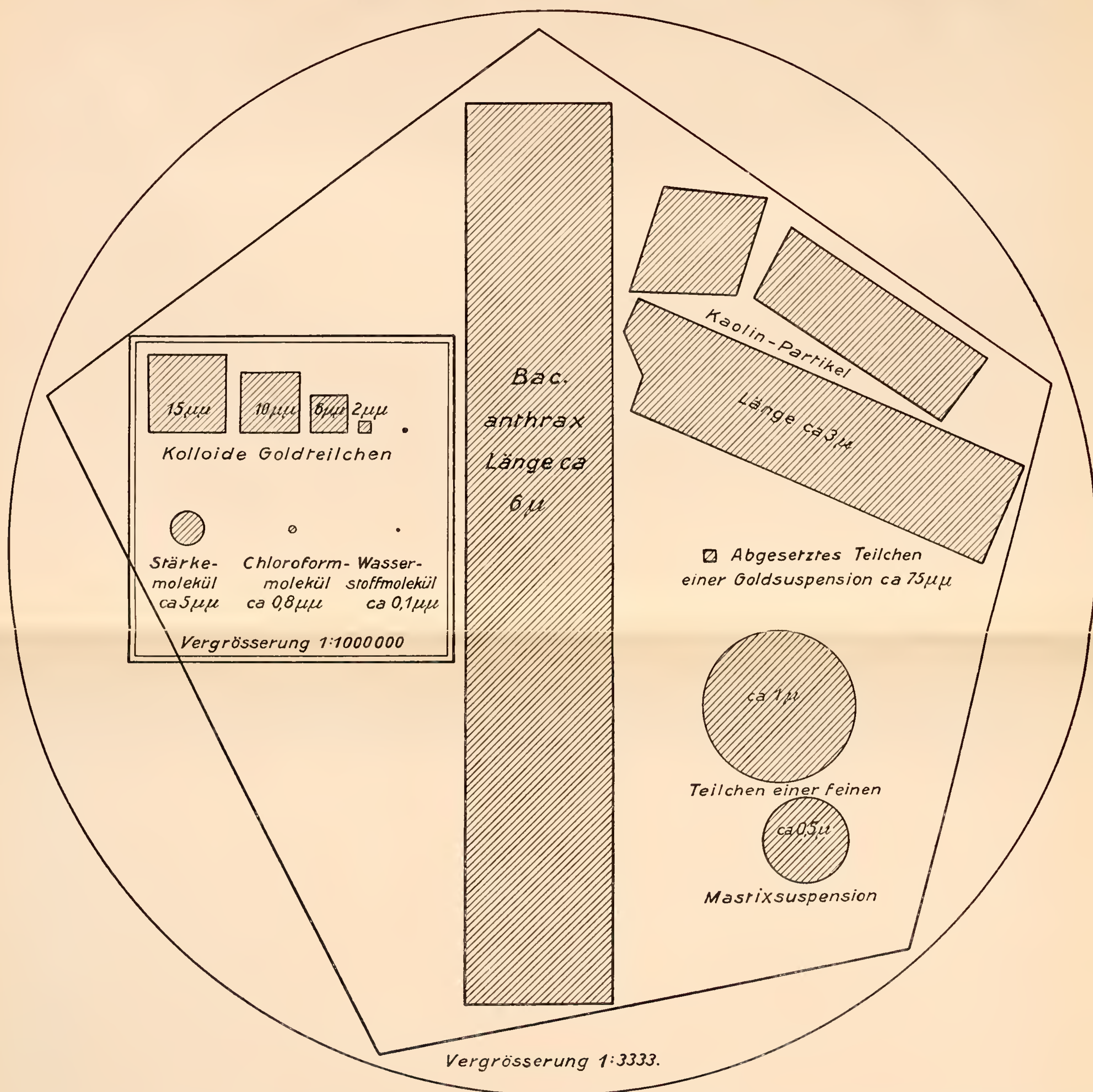
Offenbar kann der Dispersitätsgrad neben der Zahl der das System zusammensetzenden Phasen als Klassifikationsprinzip innerhalb der Dispersoide angewandt werden. Die Zahl der Phasen ist im allgemeinen für eine Systematik der Dispersoide und speziell der Kolloide relativ belanglos, da bei weitem die meisten und wichtigsten hierher gehörigen Systeme zwei- und dreiphasig sind. Andererseits gestattet der Dispersitätsgrad augenscheinlich eine viel feinere Einteilung dispersoider Systeme.

In der Tat ist nun auch von R. Zsigmondy[1]) eine Tafel entworfen worden, auf welcher disperse Systeme entsprechend ihrem Dispersitätsgrade klassifiziert werden. Es ergibt sich aus dieser Tafel, daß das Gebiet der Kolloide ungefähr eine Mittelstellung innerhalb der z. Z. bekannten Dispersoide einnimmt. Als untere Dispersitätsgrenze bezeichnet Zsigmondy einen Durchmesser der Teilchen von ca. 0.1 μ, d. h. eine spezifische Oberfläche der dispersen Phase von ca. $6 . 10^5$ (siehe Tab. III). Dies ist ungefähr die Teilchengröße, bei welcher Suspensionen und Emulsionen nicht mehr zu sedimentieren oder aufzunehmen pflegen. Der Wert 0.1 μ stellt ungefähr die äußerste Grenze mikroskopischer Sichtbarkeit dar. Von hier aus beginnt nun nach Zsigmondy das Gebiet der kolloiden Lö-

[1]) R. Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide, Jena (1905). 22.

Fig. 8.

Vergleichende Darstellung verschiedener Teilchengrößen.



Der kreisförmige Umriß entspricht dem Durchmesser eines menschlichen Blutkörperchens (ca. 7,5 μ), das große unschraffierte Fünfeck veranschaulicht ein Reisstärkekorn mittlerer Größe (ca. 7 μ). Die in der eingerahmten Nebentafel gezeichneten Teilchen sind im Vergleich zu denen der Haupttafel 333 mal vergrößert.

Die Tafel wurde zusammengestellt vorwiegend auf Grund der Tafeln und Angaben in R. Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide, Jena 1905; die Teilchengrößen der Mastixsuspension entsprechen denjenigen, mit welchen J. Perrin (Kolloid. Beihefte 1, 221, 1910) seine Versuche anstellte.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN

sungen und erstreckt sich bis zu einer Teilchengröße von etwa 1 μμ, d. h. bis zu einem Werte der spezifischen Oberfläche oder bis zu einem Dispersitätsgrade von ca. $6 . 10^7$. Die Gestalt der Teilchen ist dabei in allen Fällen ungefähr würfelförmig angenommen worden. Der Wert 1 μμ ist etwas geringer als der kleinste Teilchendurchmesser, welcher auf ultramikroskopischem Wege bisher beobachtet werden konnte (ca. 6 μμ). Der Dispersitätsgrad kolloider Lösungen variiert also nach dieser Aufstellung zwischen $6 . 10^5$ und $6 . 10^7$.

Von H. Siedentopf[1]) und R. Zsigmondy[2]) ist für die einzelnen Teilphasen typischer Dispersoide eine Nomenklatur angegeben worden, welche sich auf ihren Dispersitätsgrad bezieht. Mikroskopisch sichtbare Teilchen heißen „Mikronen", die nur auf ultramikroskopischem Wege sichtbar zu machenden Teilchen „Submikronen" oder „Ultramikronen". Die disperse Phase kolloider Lösungen würde sich also aus Submikronen (Ultramikronen) zusammensetzen. Endlich läßt sich auf mehreren Wegen noch die Existenz von Teilchen nachweisen, von deren Größe man nur weiß, daß sie unterhalb der ultramikroskopischen Sichtbarkeitsgrenze liegt, mit andern Worten geringer als 1 μμ ist. Diese Teilchen, zu welchen also Moleküle und ihre Teilprodukte gehören, nennt man „Amikronen".

Um eine ungefähre Anschauung von den verschiedenen Teilchengrößen typischer und bekannterer Dispersoide zu geben, ist beiliegende Tafel III entworfen worden (in der Hauptsache nach Angaben von R. Zsigmondy). Hiernach wären also menschliche Blutkörperchen, Stärkekörner, Bac. anthrax, Kaolin- und Mastixpartikel Mikronen, die gezeichneten Goldpartikel Submikronen und die feinsten, ultramikroskopisch nicht differenzierbaren Goldteilchen, Stärkemoleküle und kleinere Teilchen Amikronen.

Schließlich erscheint es an dieser Stelle von Interesse, einige Zahlen für Molekulardurchmesser, die auf verschiedene Weise berechnet wurden, anzugeben. Das kleinste Molekül scheint von Gasen der Wasserstoff zu bilden: 0.067 bis 0.159 μμ während Wasserdampf einen Molekulardurchmesser von etwa 0.113 μμ Kohlenoxyd etwa einen solchen von 0.285

---

[1]) H. Siedentopf, Berl. klin. Woch. 1904, Nr. 32.

[2]) R. Zsigmondy, Z. Erkenntn. d. Kolloide, Jena 1905, S. 87.

hat.[1]) Verschiedene Berechnungsmethoden geben verschieden hohe Werte, doch liegen alle ungefähr in der Größenordnung 0.1 μμ oder 1.10^{-8} cm. Was die hier besonders interessanten Molekulardurchmesser gelöster Stoffe anbetrifft, so sind in neuerer Zeit besonders die Diameter der hydratisierten Ionen auf mehrfache Weise gemessen worden[2]). Es ergaben sich hier für NaCl 0.26 μμ, für Zucker 0.7 μμ usw.

2. Erweiterte Klassifikation der Dispersoide nach dem Dispersitätsgrad.

Aus der Einteilung von Zsigmondy geht nun hervor, daß sowohl die Dispersoide von ganz geringem als auch von ganz besonders großem Dispersitätsgrade nicht zu den im vorliegenden Buche speziell zu behandelnden Systemen gehören. Es ist zweckmäßig, diese extremen Dispersoide mit besonderen Namen zu bezeichnen. Dispersoide von einem geringeren Dispersitätsgrad als 6.10^5, also mikroskopische Suspensionen, Emulsionen und Schäume, sollen „eigentliche oder grobe Dispersionen“, Dispersoide von einem höheren Dispersitätsgrade als 6.10^7 „Molekulardispersoide“ genannt werden. Dabei entsprechen die Molekulardispersoide ungefähr den „Kristalloiden“ von Th. Graham. Da diese letztere Bezeichnung indessen auf Voraussetzungen beruht, welche nicht oder nicht unmittelbar mit dem Dispersitätsgrad der betreffenden Systeme verknüpft sind, so ist der andere voraussetzungslosere Ausdruck vorzuziehen. Berücksichtigt man endlich, daß auch Moleküle noch in kleinere Spaltprodukte, nämlich in Ionen zerfallen können, so erhalten wir Systeme, die nach einem Vorschlag von The Svedberg[3]) als „iondispers“ oder als „Iondispersoide“ bezeichnet werden. Allerdings sei mit Nachdruck darauf hingewiesen, daß Ionen, und besonders die in kolloiden Lösungen auftretenden Ionen, keineswegs stets Spaltprodukte von Molekeln sein

[1]) Die Zahlen sind der Tabelle S. 64 der vortrefflichen Schrift von W. Mecklenburg, Die exper. Grundlegung der Atomistik, Jena 1910 entnommen; daselbst sind auch die verschiedenen Berechnungsweisen einzusehen.

[2]) Siehe z. B. die Zusammenfassungen von G. H. Washburn, Jahrb. d. Radioaktivität 5, 493 (1908); 6, 69 (1900).

[3]) The Svedberg, Stud. z. Lehre v. d. koll. Lösungen. Nov. Act. R. Soc. Scient. Upsaliensis, Ser. IV, II, 1 (1907).

müssen, und dementsprechend keineswegs immer einen höheren Dispersitätsgrad als letztere zu haben brauchen. Hierauf wird ausführlicher weiter unten, im Abschnitt über die Elektrochemie kolloider Lösungen eingegangen werden.

Weiterhin ergibt sich, daß auch innerhalb des von Zsigmondy für die Kolloide vorgesehenen Rahmens die spezifische Oberfläche innerhalb der Grenzen 6.10^5 und 6.10^7 variieren kann. Man sollte also auch die Existenz von kolloiden Lösungen mit verschiedener Teilchengröße erwarten. In der Tat entspricht auch die Erfahrung dieser Erwartung in weitgehendem Maße. Es haben nicht nur verschiedene kolloide Lösungen im allgemeinen einen sehr verschiedenen Dispersitätsgrad, sondern es gelingt, ein und denselben Stoff in sehr verschieden feiner Zerteilung in einem Dispersionsmittel entstehen zu lassen. Als Beispiel sei eine Reihe wässeriger Golddispersoide angeführt, welch letztere von R. Zsigmondy[1]) besonders ausführlich untersucht wurden.

Tabelle 2.

Wässerige Golddispersoide von verschiedenem Dispersitätsgrad.

Bezeichnung der Lösung[2])	Farbe des Dispersoids	Berechnete mittlere Teilchengröße in $\mu\mu$
$Au_{37}a$	rosa	ca. 6
Au_{92}	hochrot	ca. 10
Au_{97}	hochrot	15.3
$Au_{92}b$	hochrot	17
$Au_{91}a$	violettrot	ca. 23
$Au_{83}a$	violettrot	32
Au_{2}	purpurrot	38
Goldsuspension a	violettrot	45
„ b	hellviolett	95
„ c	bläulich	130

Zu dieser Tabelle sei noch bemerkt, daß Zsigmondy wie nach ihm andere Forscher Golddispersoide herstellen konnte, deren Teilchengröße nicht mehr bestimmbar war, so daß sie weniger als 6 $\mu\mu$ betragen mußte.

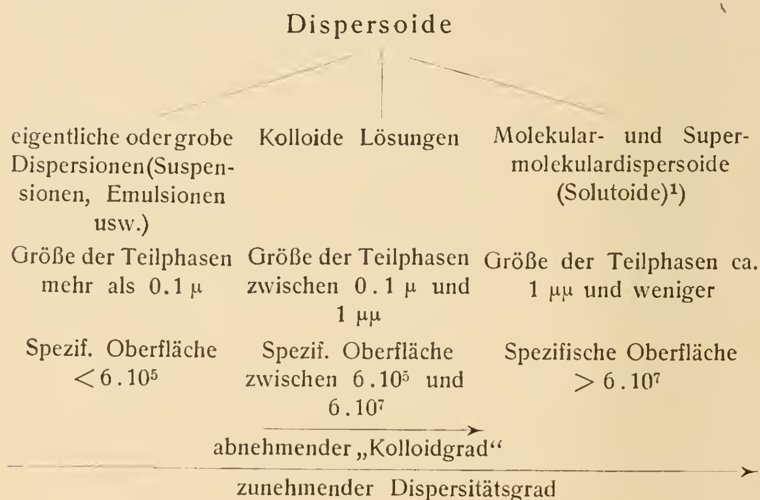
In der kolloidchemischen Literatur wird dieser Variabilität

[1]) R. Zsigmondy, Z. Erkenntnis d. Kolloide, Jena (1905). 104.

[2]) Die Bezeichnungen der Lösungen sind von Zsigmondy (l. c.) übernommen worden.

des Dispersitätsgrades innerhalb der für kolloide Lösungen charakteristischen Grenzen dadurch Rechnung getragen, daß man von „starker und schwacher Kolloidität", von einem verschiedenen „Kolloidgrad", von „wenig, mittel, hoch, vollständig usw. kolloiden" sowie von „grob dispersen, hoch, stark und fein dispersen" usw. Systemen spricht. Es ist dabei zu beachten, daß z. B. hoch und vollständig kolloid gleichbedeutend ist mit wenig oder grob dispers. Es erscheint weiterhin in manchen Fällen zweckmäßig, zwischen super-(über-)molekulardispersen Phasen (z. B. bei elektrolytischen Ionen) und sub-(unter-)molekulardispersen Phasen zu unterscheiden.

Folgendes Schema veranschaulicht unter Berücksichtigung dieser Erweiterungen die Klassifikation der Dispersoide nach ihrem Dispersitätsgrade:



[1]) Dieser Name ist von P. P. von Weimarn vorgeschlagen worden (Koll.-Zeitschr. 7, 155, 1910). Bemerkt sei noch, daß dieser Forscher die Namen „Kolloid" resp. „kolloide Lösung" überhaupt vermieden und durch allgemeinere z. B. „Dispersoid" usw. ersetzt, und in entsprechender Weise „Kolloidchemie" durch „Dispersoidchemie" vertreten zu sehen wünscht. Obschon nun der Verfasser des vorliegenden Buches selbst derjenige gewesen ist, der die Erweiterung der Lehre von den Kolloiden zu der allgemeinen von den dispersen Systemen und auch die entsprechende Nomenklatur vorgeschlagen hat, so kann er die absolute „Unbrauchbarmachung" des Wortes „Kolloid" aus mehreren, meist naheliegenden Gründen nicht zweckmäßig finden

Von P. P. von Weimarn[1]) ist sodann mehrfach hervorgehoben worden, daß zwischen die kolloiden und molekulardispersen Systeme sich die sog. „übersättigten Lösungen" einschieben, in welchen man größere Molekülaggregate anzunehmen aus mehrfachen Gründen berechtigt ist. Andererseits erscheint es aber nicht berechtigt, wie dieser Forscher will, übersättigte Lösungen unter allen Umständen als Übergangsglieder zwischen kolloiden und molekulardispersen Systemen zu bezeichnen oder ihr Auftreten, z. B. bei stetiger Variation des Dispersitätsgrades eines Systems für unbedingt notwendig zu halten. Denn der Begriff der Übersättigung enthält keinerlei Bestimmungen über die Größe des Dispersitätsgrades, die bei der hier in Frage kommenden Klassifikation allein maßgebend ist, sondern stellt nur eine mögliche, keineswegs aber die einzige Herstellungsart submolekularer Dispersoide dar, wie z. B. aus den sog. „direkten Dispersionsmethoden" (siehe das Kapitel über „Entstehung kolloider Lösungen") hervorgeht.

3. Mängel dieses Klassifikationsprinzips. Zu dieser Klassifikation der Dispersoide gemäß ihrem Dispersitätsgrade sind noch folgende Bemerkungen zu machen.

Theoretisch ist der Dispersitätsgrad offenbar eine stetig veränderliche Größe. Infolgedessen sind alle Übergangswerte zwischen den einzelnen Klassen der Dispersoide durchaus denkbar. Es ist nun von großer Wichtigkeit, daß speziell die Übergangswerte zwischen dem Gebiet der kolloiden Lösungen und einerseits den Molekulardispersoiden, andererseits den groben Dispersionen nicht nur theoretisch denkbar sind, sondern

Auch die Tatsache, daß ursprünglich das Wort „Kolloid" eine andere, nämlich speziellere Bedeutung hatte als heute, vermag die vorgeschlagene Maßnahme nicht zu rechtfertigen. Das Wort „Molekül" z. B. ist aus der Wissenschaft nicht verschwunden und wird noch heute als zweckmäßig befunden, trotzdem es seine Bedeutung im Laufe der Zeit außerordentlich oft und weitgehend geändert hat. Natürlich existiert auch eine „Dispersoidchemie", d. h. eine Lehre von den dispersen Systemen aller Dispersitätsgrade. Es scheint aber wohl gerechtfertigt, für den im vorliegenden Buche behandelten Teil dieser allgemeineren Wissenschaft den historischen Namen ungeachtet der Variationen seiner Bedeutung beizubehalten. (Siehe auch Vorwort zur 2. Aufl.).

[1]) Siehe z. B. P. P. von Weimarn, Koll.-Zeitschr. 6, 179 (1910); besonders ausführlich Koll. Beihefte 1, 331 (1910).

auch experimentell nachgewiesen werden können. Dies geht bereits aus der Tab. 2 hervor, an deren oberes Ende sich Golddispersoide anschließen, deren Teilchengröße sich bereits molekularen Werten nähert, während sich am unteren Ende schon mikroskopisch auflösbare Suspensionen befinden. Ganz analoge Serien von Dispersoiden, deren Dispersitätsgrad nach beiden Seiten über das Gebiet der kolloiden Lösungen hinaus variierte, stellten u. a. schon frühzeitig H. Picton und S. E. Linder[1]) her. Es waren dies wässerige Dispersoide von Arsentrisulfid, deren Teilchengröße zwar nicht direkt bestimmt werden konnte, deren stark variierender Dispersitätsgrad aber aus anderen Versuchen, z. B. aus ihrer sehr verschiedenen Diffusionsfähigkeit deutlich hervorging.

Angesichts dieser experimentellen Tatsachen ergibt sich, daß die Klassifikation der Dispersoide gemäß ihrem Dispersitätsgrade eine willkürliche ist. Man könnte mit einiger Berechtigung z. B. Klassen von Dispersoiden aufstellen, deren Dispersitätsgrade etwa um eine Zehnerpotenz voneinander verschieden sind. Während man also theoretisch durchaus die Willkür der vorgeschlagenen Klassifikation hervorheben muß, so ergibt sich auf der andern Seite zweifellos eine praktische Rechtfertigung der vorgeschlagenen Abgrenzungen. Die angegebenen Dispersitätswerte sind nämlich darum gewählt worden, weil sich bei ihnen andere Eigenschaften dispersoider Systeme in auffälligem Maße sprungweise ändern. So hört bei einem Durchmesser von 0.1 μ nicht nur die mikroskopische Sichtbarkeit, d. h. die Möglichkeit einer direkten Bilderzeugung auf, sondern Dispersoide verlieren in diesem Dispersitätsgebiete die Fähigkeit zur Diffusion, sie sedimentieren nicht mehr freiwillig, werden dialysierbar, zeigen nicht mehr Veränderungen des Gefrier- und Siedepunktes ihrer Dispersionsmittel usw. Auf der anderen Seite nehmen die genannten Eigenschaften einen sehr plötzlichen und steilen An- oder Abstieg, wenn man sich den molekularen Dimensionen nähert. Diese unstetigen Änderungen anderer Eigenschaften sind also die eigentlichen Grundlagen für die Klassifikation der Dispersoide nach ihrem Dispersitätsgrade. Daß andererseits auch eine

---

[1]) H. Picton und S. E. Linder, J. Chem. Soc. 61, 148 (1892); ibid. 67, 63 (1895).

zahlenmäßige Charakterisierung der Dispersoide nach ihrem Dispersitätsgrade von großer Wichtigkeit ist, geht schon daraus hervor, daß die Dispersität ganz allgemein als Hauptcharakteristikum der hier zu besprechenden Gebilde angesehen werden muß.

4. Polydispersoide. Bei der praktischen Bestimmung des Dispersitätsgrades z. B. kolloider Lösungen hat sich vielfach herausgestellt, daß auch disperse Systeme existieren, in welchen die einzelnen Teilphasen eine verschiedene Größe haben, resp. bei denen der Dispersitätsgrad der dispersen Phase als zusammengesetzt bezeichnet werden muß. Solche Systeme sind nach den Untersuchungen von L. Michaelis[1]) z. B. wässerige Lösungen von Farbstoffen wie Fuchsin, Methylviolett usw., Systeme, in denen außer einer mikroskopisch resp. ultramikroskopisch wahrnehmbaren dispersen Phase noch eine ultramikroskopische resp. molekulardisperse Phase vorhanden ist. Ein analoges Verhalten gilt sehr wahrscheinlich auch für viele Eiweißlösungen, wie z. B. aus sog. Ultrafiltrationsversuchen (siehe später), hervorgeht; aber auch in Goldhydrosolen besitzen die einzelnen z. B. ultramikroskopisch feststellbaren Teilchen häufig sehr verschiedene Größe. Es ergibt sich hieraus, daß man in praxi nur von einem durchschnittlichen Dispersitätswerte wird sprechen können. Daß die gleichzeitige Existenz von Phasenteilen verschiedener Größe für manche kolloidchemische Fragen wie z. B. für die Stabilitätsbedingungen von großer Wichtigkeit ist, wird weiter unten näher erörtert werden (siehe das Kapitel über Stabilität kolloider Lösungen).

Will man für diese Systeme, in denen also die disperse Phase sich aus Einzelphasen mehrfachen Dispersitätsgrades zusammensetzt, einen besondern Namen einführen, so kann man sie vielleicht als polydisperse Systeme resp. als Polydispersoide bezeichnen.

5. Konzentrationsvariable Dispersoide. Bei einer ganzen Anzahl sowohl molekularer als kolloider Dispersoide hat man die merkwürdige Tatsache beobachtet, daß der Dispersitätsgrad mit der Konzentration stetig variierte, und zwar in allen bisher bekannten Fällen abnahm

---

[1]) L. Michaelis, Deutsche medizin. Wochenschr. 1904, Nr. 24; Virchows Arch. 179, 195 (1905).

mit steigender Konzentration. So ist z. B. Rohrzucker in verdünnten Lösungen mit allen typischen Attributen eines Molekulardispersoids versehen. Untersucht man aber, gemäß den Angaben der „Praktischen Einführungen" Rohrzuckerlösungen variierender Konzentration mit dem Tyndalleffekt, so findet man, daß höhere Konzentrationen einen sehr kräftigen Lichtkegel geben, und sich somit optisch als submolekulardispers erweisen. Ganz analoge Erfahrungen macht man mit den Lösungen z. B. von Aluminiumsulfat und anderer Salze, ferner besonders mit Farbstoffen, Eiweißkörpern usw. Es ist unzweifelhaft, daß eine ausgedehntere, verfeinerte Untersuchung die ganz allgemeine Verbreitung dieser bemerkenswerten Tatsache zeigen wird. Es sei vorweggenommen, daß nicht nur auf optischem, sondern auch noch auf verschiedenen andern Wegen eine derartige allmähliche Verringerung des Dispersitätsgrades einfach durch Veränderung der Mengenverhältnisse nachgewiesen werden kann. Näheres hierüber ist bei der Besprechung der einzelnen physikalisch-chemischen Eigenschaften der Kolloide und besonders im Kapitel über „Innere Zustandsänderungen" zu finden. Erwähnt sei noch, daß analoge Erscheinungen sehr häufig auch beim theoretischen Studium der Eigenschaften „echter", d. h. molekular- und supermolekulardisperser Systeme angetroffen und hier als „Polymerisationen, Kondensationen" usw. bezeichnet worden sind.

Wir wollen derartige Systeme, die auch bei den, der engeren Kolloidchemie angehörigen Dispersoiden eine sehr wichtige Rolle spielen, in vorliegendem Buche als „konzentrationsvariable Systeme" kennzeichnen.

6. Temperaturvariable Dispersoide. In ganz analoger Weise wie durch Konzentrationsänderung kann ein Dispersoid seinen Zerteilungsgrad auch mit der Temperatur ändern. Soweit bekannt, entspricht der Konzentrationserhöhung die Temperaturerniedrigung, derart, daß Dispersoide bei niedriger Temperatur die Tendenz haben, weniger dispers zu werden. Auch hier sind schon bei Molekular-Dispersoiden zur Erklärung von sog. Anomalien vielfach „Polymerisationen, Kondensationen" usw. angenommen worden[1]), und analoge, in noch größerem

[1]) Siehe Beispiele und Literatur bei H. Schade, Koll.-Zeitschr. 7, 26 (1910).

Maßstab vor sich gehende Dispersitätsverringerungen finden wir auch bei kolloiden Systemen wieder (siehe die Kapitel über „Innere Zustandsänderungen" sowie besonders über „Gelatinierung"). Hier kann nur die allgemeine Tatsache dieser Beziehung erwähnt werden.

In analoger Weise sollen Dispersoide, welche die genannte Eigentümlichkeit zeigen, als „temperaturvariable Dispersoide" bezeichnet werden.

7. Komplexe Dispersoide. Es existiert nun eine weitere Klasse von komplizierteren Systemen, welch letztere theoretisch und auch in der experimentellen Kolloidchemie von ganz besonderem Interesse sind. Sie sind gekennzeichnet dadurch, daß sowohl die disperse Phase als auch das Dispersionsmittel, jedes für sich, ebenfalls ein Dispersoid ist. Wie leicht einzusehen ist, muß der Dispersitätsgrad dieser Einzeldispersoide stets höher sein als der des Gesamtdispersoids. In der Tat gehören zu den bestbekannten Fällen die Systeme, bei welchen die Einzeldispersoide molekularen Dispersitätsgrad haben, während das Gesamtdispersoid kolloiden oder grob dispersen Charakter hat.

Die bekanntesten und durchsichtigsten Beispiele für derartige „komplexe Dispersoide" finden sich bei Emulsionen, d. h. bei Systemen, in denen beide Phasen flüssig sind. Besonders schöne Fälle bilden die sog. kritischen Flüssigkeitsgemische und die ihnen nahestehenden Systeme. Es gelingt bekanntlich bei geeigneten Konzentrationen und Temperaturen zwei miteinander beschränkt molekularlösliche Flüssigkeiten in zwei flüssige Phasen zu scheiden, von denen jede ihrerseits ein Molekulardispersoid von verschiedener Zusammensetzung darstellt. Man denke etwa an die bekannten Emulsionen von Phenol-Wasser. Wegen der stark verbreiteten, wenn auch oft nur minimalen molekulardispersen Löslichkeit von Flüssigkeiten ineinander sind diese Fälle überhaupt als die allgemeinsten anzusehen, die bei Systemen von der Zusammensetzung Flüssig-Flüssig auftreten. Eine besondere Eigentümlichkeit dieser komplexen Dispersoide liegt darin, daß bei Konzentrations- und Temperaturänderungen des makrodispersen Systems sich auch die Zusammensetzung der Mikrodispersoide ändert. Hat man also z. B.

Phenoltröpfchen in wässrigem Dispersionsmittel, so enthalten beide Phasen sowohl Phenol als Wasser. Ändert man nun die Konzentration der Emulsion durch Zusatz irgend eines ihrer Bestandteile, z. B. durch Wasser, so ändert sich die Zusammensetzung beider Phasen. Je mehr Wasser hinzugegeben wird, um so wasserreicher wird auch die Phenolphase bis zu einer bestimmten Grenze, bei der nämlich das Phenol mit Wasser gesättigt ist usw. In analoger Weise wirkt Temperaturvariation.

Von weiteren Eigentümlichkeiten solcher komplexer Dispersoide sei besonders hervorgehoben, daß neben der Zusammensetzung der einzelnen Phasen auch ihr Dispersitätsgrad mit der Gesamtkonzentration variiert, und zwar anscheinend unter allen Umständen. So werden bei dispersen Gemischen beschränkt löslicher Flüssigkeiten die Tröpfchen immer kleiner, je mehr sich das Gemisch der sog. kritischen Konzentration nähert, um im „kritischen Punkt" optisch völlig zu verschwinden, d. h. molekulardispers zu werden. Konstante Temperatur vorausgesetzt, ist aber die kritische Konzentration immer kleiner als das Mengenverhältnis der Flüssigkeiten in grob dispersem Zustande. Man findet also auch hier genau dieselbe oben beschriebene Konzentrationsvariabilität des Dispersitätsgrades wieder.[1])

Analoge Betrachtungen lassen sich über den Einfluß der Temperatur auf Zusammensetzung und Dispersitätsgrad komplexer Dispersoide anstellen. Zusammengefaßt ergibt sich der in vieler Hinsicht wichtige Satz, daß komplexe Dispersoide bezüglich ihres Dispersitätsgrades konzentrations- und temperaturvariabel sind.

Nicht nur Dispersoide mit zwei flüssigen Phasen, sondern auch solche mit flüssigem Dispersionsmittel und fester disperser Phase können komplexe Systeme bilden. Allerdings sind die letzteren zur Zeit noch verhältnismäßig wenig untersucht. Man kann sich aber ohne Schwierigkeiten vorstellen, daß ein

---

[1]) Es ist hierbei zu beachten, daß die Konzentration immer als der Quotient der Mengen von $\frac{\text{disperse Phase}}{\text{Dispersionsmittel}}$ aufgefaßt wird. In dem Gebiete oberhalb des kritischen Punktes dreht sich dies Verhältnis um, da hier das Dispersionsmittel zur dispersen Phase wird und umgekehrt.

in einer Flüssigkeit schwebendes festes Partikelchen Teile der letzteren entweder in sich aufnimmt oder aber an sich festhält. Ein derartiges Verhalten kann man makroskopisch beobachten, wenn man feste Gelatine pulvert und in kaltes Wasser einträgt. Wie bekannt „quillt“ dann jedes Teilchen, d. h. es nimmt Wasser auf, ohne jedoch, falls die Temperatur niedrig genug ist, völlig die Eigenschaften eines festen Körpers zu verlieren. Allerdings verschwinden die letzteren wie z. B. Formbeständigkeit und -elastizität immer mehr, je mehr Wasser das feste Teilchen aufgenommen hat, oder auch, je höher die Temperatur ist. Auf dieses sehr wichtige Verhalten, das also in einer Annäherung der Formart des ursprünglich festen Teilchens an den flüssigen Zustand besteht, wird weiter unten (siehe S. 49ff.) noch eingegangen werden.

Sodann sei darauf hingewiesen, daß man komplexe Dispersoide viel eher bei zwei flüssigen Phasen als bei einer flüssigen und einer festen erwarten kann. Dies beruht einmal darauf, daß man allgemein bei zwei Flüssigkeiten eine größere gegenseitige molekulare Mischbarkeit annehmen kann als bei festen und flüssigen Phasen, und andererseits darauf, daß die „Löslichkeit“ zweier Flüssigkeiten, soweit bekannt, meist eine gegenseitige ist, derart, daß in einem flüssig-flüssigen Dispersoid in der Regel beide Phasen dispersoid sein werden. Im Gegensatz hierzu kann man zwar von einer allgemeinen „Löslichkeit“ einer festen z. B. dispersen Phase im flüssigen Dispersionsmittel, aber nur ungleich seltener von einer „Lösung“ des Dispersionsmittels in der festen dispersen Phase sprechen.

Von großem Interesse erscheint in diesem Zusammenhang, daß man in letzter Zeit immer mehr Gründe gefunden hat, ähnliche Erscheinungen auch in Molekular- und Iondispersoiden anzunehmen, und zwar bezeichnet man diese Komplexe als „Solvate“, in wässeriger Lösung als „Hydrate“. Auch bei diesen zusammengesetzten dispersen Phasen besteht ganz entsprechend den obigen Ausführungen eine Konzentrations- und Temperaturvariabilität.

8. Übergangserscheinungen. Die Übergangserscheinungen zwischen den einzelnen Klassen von verschiedenem Dispersitätsgrad sind aus mehreren Gründen von ganz beson-

derem Interesse. Unsere Kenntnisse von den Eigenschaften dispersoider Systeme verteilen sich zurzeit so, daß wir viel von typischen Molekulardispersoiden, etwas weniger von typischen Kolloiden und vielleicht noch weniger von typischen groben Dispersionen wissen. Ganz vernachlässigt aber waren bis in die neueste Zeit die nicht typischen Vertreter aller drei Klassen, d. h. die Übergangserscheinungen einerseits zwischen groben Dispersionen und Kolloiden, andererseits zwischen Kolloiden und Molekulardispersoiden. Diese Sachlage hat ihre historischen Gründe. Bekanntlich war der Begründer der Kolloidchemie, Th. Graham, von den Verschiedenheiten zwischen typischen Kolloiden und typischen Molekulardispersoiden so durchdrungen, daß er beiderlei Systeme als „verschiedene Welten der Materie" bezeichnete und sich dementsprechend bemühte, beide Systemklassen möglichst im Gegensatz zueinander zu charakterisieren. Die große Mehrzahl seiner Nachfolger folgte ihm auf diesem Wege, und erst in neuerer Zeit werden die Bemühungen seltener, möglichst scharfe Unterschiede speziell zwischen Kolloiden und Molekulardispersoiden aufzufinden. Das Resultat dieser Untersuchungen war ein negatives, indem nämlich aus ihnen gerade die Nichtexistenz eines scharfen Unterschiedes folgte. Gleichzeitig aber war dies Resultat der Ausgangspunkt[1]) und die Grundlage für die Aufstellung des Begriffes Dispersoid und damit für eine rationale Systematik dieser Gebilde (siehe weiter unten). Allerdings muß betont werden, daß auch noch heute verhältnismäßig wenig Untersuchungen vorliegen, deren ausgesprochener Zweck das Studium dieser Übergangserscheinungen und speziell der Änderungen ist, welche die einzelnen physikalischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften bei stetiger Variation des Dispersitätsgrades erleiden.

In den speziellen Kapiteln des vorliegenden Buches soll versucht werden, auch auf diese Übergangserscheinungen, soweit dieselben bekannt geworden sind, nach Möglichkeit hinzuweisen. (Siehe auch in Teil V, Geschichte der Kolloidchemie, Übergangserscheinungen.)

---

[1]) Siehe Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 1, 291, 331 (1907).

§ 7. Allgemeine kolloidchemische Nomenklatur.

Dispersoide, welche die in den vorigen Paragraphen beschriebenen Eigenschaften haben, deren Dispersitätsgrad zwischen 6.10^5— 6.10^7 variiert, und deren disperse Phase schließlich gleichmäßig im Dispersionsmittel verteilt ist, nennt man Sole. Dieser Name stammt von Th. Graham.[1]) Spricht man allgemein von einem „Kolloid", so meint man fast stets dasselbe in dem angegebenen Zustande, nämlich im Solzustande. Neben dem Solzustand unterscheidet man ebenfalls nach Graham den Gelzustand. Ein Sol wird zum Gel, wenn es seinen Dispersitätsgrad derartig verringert, daß dieser die angegebene, für Kolloide charakteristische untere Grenze überschreitet, mit andern Worten wenn das System mikroskopisch heterogen wird. Eine fast regelmäßige, obschon nicht unbedingt notwendige Begleiterscheinung der Teilchenvergrößerung bei der Gelbildung, ist das Aufgeben der gleichmäßigen räumlichen Verteilung der dispersen Phase. Das Sol „fällt aus, gerinnt, koaguliert, cementiert usw.". Das ebenfalls zuweilen für diesen Vorgang gebrauchte Wort „gelatinieren" wird zweckmäßig für einen von der gewöhnlichen „Fällung, Gerinnung, Koagulation" deutlich unterscheidbaren Vorgang reserviert (siehe hierüber den III. Teil des vorliegenden Buches).

Die der „Koagulation" usw. entgegengesetzt verlaufenden Erscheinungen, die also sowohl zu einer Dispersitätsvergrößerung als auch zur Erreichung oder Annäherung an eine räumlich gleichmäßige Verteilung der dispersen Phase im Dispersionsmittel führen, nennt man, ebenfalls nach Graham, „Peptisation". Im allgemeinen bezeichnet man alle Variationen des Dispersitätsgrades und der damit zusammenhängenden Eigenschaften kolloider Systeme nach einem treffenden von Wo. Pauli eingeführten Namen als „Zustandsänderungen kolloider Systeme". Lassen sich zwei entgegengesetzt verlaufende Zustandsänderungen an einem Kolloid durch Wiederherstellung der Ausgangsbedingungen umkehren, „löst sich" also z. B. ein durch Salz gefälltes Kolloid in reinem Wasser wieder auf, so pflegt man das Kolloid „reversibel", im anderen

[1]) Th. Graham, Phil. Trans. Roy. Soc. 1861; Liebigs Ann. 121, 1 (1862).

Falle „irreversibel" zu nennen. Es ist wohl zu beachten, daß die Reversibilität einer Zustandsänderung nicht ausschlaggebend von der Natur des Kolloids, sondern ebenfalls sehr wesentlich von der Beschaffenheit der Faktoren, welche die Koagulation hervorrufen, bestimmt wird. So ist z. B. die Fällung von typischen Eiweißsolen durch Neutralsalze reversibel, durch Erhitzung irreversibel. Man kann also nicht, wie allerdings noch häufig in der Literatur anzutreffen ist, von reversiblen und irreversiblen Kolloiden, sondern nur von reversiblen und irreversiblen Zustandsänderungen der Kolloide sprechen. In diesem Zusammenhang ist auch das ebenfalls unzweckmäßige Wort „festes Sol" zu nennen, das eigentlich ein Gel bezeichnet, welches reversibel in dem Dispersionsmittel „löslich" ist, aus dem es ausgefällt oder eingetrocknet wurde.

Je nach der chemischen Bezeichnung des Dispersionsmittels unterscheidet man Hydrosole und -gele, Alkosole (Alkoholsole) und -gele, Sulphosole (Schwefelsäuresole) und -gele, Organosole (in denen das Dispersionsmittel eine organische Flüssigkeit ist) usw. Den chemischen Namen der dispersen Phase setzt man voran, also z. B. Goldhydrosol, Kieselsäurealkogel, Eisxylosol usw.

Zweites Kapitel.

Beziehungen zwischen Formart und allgemeinen Eigenschaften kolloider Systeme.

§ 8. Klassifikation der Dispersoide nach der Formart ihrer Phasen.

1. Die Formart der dispersen Phasen als Klassifikationsprinzip.

Bei praktischer Durchführung der im vorigen Paragraphen gegebenen Klassifikation der Dispersoide gemäß ihrem Dispersitätsgrad erweist es sich nun, daß dies Prinzip in vielen Fällen nicht dazu ausreicht, bestimmte Dispersoide eindeutig zu charakterisieren. Es treten Fälle ein, in welchen z. B. zwei Dispersoide zwar bezüglich der Teilchengröße ihrer dispersen Phasen übereinstimmen, in vielen anderen und wichtigen Eigenschaften aber so sehr voneinander verschieden sind, daß die Übereinstimmung grade des Dispersitätsgrades nur als nebensächlich erscheint. Man vergleiche z. B. eine Suspension von Quarz- oder Kaolinpartikeln in Wasser, mit einer wässerigen Ölemulsion, deren Tröpfchen dieselbe durchschnittliche Größe besitzen wie die Partikel der erstgenannten Systeme. Besonders aber erweist sich eine Charakterisierung gemäß dem Dispersitätsgrade für das Gebiet der Kolloide als vielfach unzulänglich. Dies liegt zunächst schon daran, daß das Gebiet variierender Dispersität, welches den kolloiden Systemen zugewiesen ist, an und für sich relativ eng ist. Nach der Klassifikation von Zsigmondy, die auch dem obigen Schema zugrunde liegt, kann innerhalb des kolloiden Gebietes der Dispersitätsgrad nur zwischen 6.10^5 und 6.10^7 variieren, während das Gebiet der groben Dispersionen sowie das der Molekular- und Supermolekulardispersoide nur einseitig begrenzt ist. Sodann aber findet man kolloide Lösungen, welche zwar die gleiche oder eine ähnliche Teilchengröße aufweisen, sonst aber so vielfach verschieden voneinander sind, daß die Übereinstim-

mung grade des Dispersitätsgrades wieder nur als zufällig oder nebensächlich erscheint. Man hat sich also noch nach einem weiteren Klassifikationsprinzip umzusehen, welches unabhängig von der Teilchengröße ist und das bisher besprochene Prinzip ergänzt. Ein solches liegt nun in der Tat sehr nahe.

Von der im vorigen Kapitel ausführlich besprochenen Erkenntnis der Heterogenität oder Mehrphasigkeit kolloider Systeme aus erhebt sich unmittelbar die Frage nach der Formart (dem Aggregatzustand) der die Systeme bildenden Phasen. Offenbar können Dispersoide außer nach der Zahl und dem Dispersitätsgrade ihrer Phasen auch nach der Formart der letzteren klassifiziert werden. Theoretisch wäre eine solche Klassifikation als den andern beiden Einteilungen vollkommen gleichwertig anzusehen. Überlegt man sich aber, daß mit der Formart einer Phase sich stets eine ganze Anzahl von Eigenschaften gleichzeitig und im Zusammenhang miteinander ändern, so erscheint eine Klassifikation gemäß der Formart natürlicher als eine Einteilung von Systemen gemäß nur einer, einigermaßen willkürlich herausgegriffenen Eigenschaft. Man kann a priori vermuten, daß eine Klassifikation gemäß der Formart der „natürlichen Verwandtschaft" oder dem „Habitus", oder, was dasselbe besagt, der Mehrzahl der Eigenschaften dispersoider Systeme besser gerecht werden wird, als eine Einteilung nach einem „künstlichen" System, die, ähnlich wie das Linnésche System in der Botanik, gelegentlich zu Trennungen verwandter und zu Vereinigungen fremder Systeme führen muß. In der Tat wird sich aus den folgenden Abschnitten auch ergeben, daß die Einteilung dispersoider und ganz besonders kolloider Systeme gemäß der Formart ihrer Phasen wenigstens ebenso wichtig ist wie ihre Charakterisierung auf Grund ihres Dispersitätsgrades.

2. Klassifikation der Dispersoide nach der Formart der Phasen. Die wichtigsten hier in Betracht kommenden Dispersoide sind zweiphasig. Durch Kombination der drei Formarten zu zweit ergeben sich die folgenden Möglichkeiten:

1. F + F	4. Fl + F	7. G + F
2. F + Fl	5. Fl + Fl	8. G + Fl
3. F + G	6. Fl + G	[9. G + G]

Es bedeutet F feste Phase, Fl flüssige und G gasförmige Phase. Zu berücksichtigen ist, daß sowohl die Formart der dispersen Phase als auch die des Dispersionsmittels variieren kann.

Für ein Dispersoid von der Zusammensetzung G + G existiert kein reales Beispiel, da sich Gase bekanntlich freiwillig und vollständig mischen. Beispiele für die anderen Klassen sind: 1. F + F. Einlagerungen fremder Partikel in vielen Mineralien (Mikrolithe usw.), Kohlenstoffpartikel in Eisen, färbende Einlagerungen in Steinsalz, Edelsteinen usw., „feste" kolloide Lösungen, Mischkristalle, feste Lösungen. — 2. F + Fl. Flüssige Einlagerungen in vielen Mineralien, Okklusions-, Inklusions- und Kristallisationswasser. — 3. F + G. Gaseinschlüsse in vielen Mineralien (Meerschaum, Bimsstein, Laven, Tuffe usw.), Lösungen von Gasen in festen Körpern (Wasserstoff in Eisen usw.). — 7. G + F. Rauch z. B. Tabakrauch, kondensierende Metalldämpfe (F. Ehrenhaft), erkaltender Salmiakdampf, kosmischer Staub usw. — 8. G + Fl. Nebel z. B. im Verflüssigungspunkte der Gase, in Kondensation begriffener Wasserdampf, atmosphärische Nebel, Wolken, Tyndallsche photochemisch erzeugte Flüssigkeitnebel usw. Näher wird auf diese Beispiele an späteren Stellen eingegangen werden.

Die bei weitem wichtigsten und besonders für die Kolloidchemie in Frage kommenden Klassen der Dispersoide sind die unter 4, 5 und 6 genannten. Das Dispersionsmittel ist in allen drei Fällen flüssig, die disperse Phase im ersten Falle fest, im zweiten ebenfalls flüssig und im dritten gasförmig. Die bekanntesten Vertreter dieser Klasse von Dispersoiden sind die groben Dispersionen: Suspensionen, Emulsionen und Schäume.

§ 9. Übergangserscheinungen. Komplexe Dispersoide.

1. Allgemeines. Einfluß der Temperatur und des Dispersitätsgrades.

Bei näherer Betrachtung ergibt sich, daß auch gemäß diesem Klassifikationsprinzip Übergangsformen denkbar sind. Dies gilt besonders für den Übergang fest-flüssig, der bekanntlich viel häufiger und leichter stetig erfolgt als der Übergang flüssig-gasförmig. So kann ein und dasselbe Dispersoid je nach der Temperatur eine Suspension oder eine Emulsion darstellen. Einige Tropfen Mastix- oder Kolophonium-Alkohol geben z. B. mit viel Wasser bei ge-

wöhnlicher Temperatur eine Suspension; erwärmt man das System bis zum Schmelz- oder „Erweichungs"punkt des Harzes, so entsteht ein Gemisch zweier flüssiger Phasen oder eine Emulsion. Dazwischen können alle möglichen Übergänge zwischen fest und flüssig auftreten. Die Schwierigkeit, eine scharfe Grenze zwischen Suspensionen und Emulsionen zu ziehen, ist zunächst identisch mit der allgemeinen, eine scharfe Definition des festen Zustandes im Gegensatz zum flüssigen aufzustellen. Als einzige Kriterien des festen Zustandes können speziell nach der Entdeckung der flüssigen Kristalle und kristallinischen Flüssigkeiten vielleicht nur noch der sehr große Wert der inneren Reibung und vor allem das Fehlen einer freien (positiven) Oberflächenspannung, die wie bei Flüssigkeiten unter normalen Umständen die Gestalt der Phasen bestimmen würde, bezeichnet werden.

Handelt es sich um mikroskopische Tröpfchen, so läßt sich der flüssige Charakter resp. das Vorhandensein freier (positiver) Oberflächenspannung unschwer durch Deformationsversuche usw. nachweisen. Sehr viel schwieriger aber läßt sich die Formart der dispersen Phase bei höheren Dispersitätswerten bestimmen. Wie insbesondere E. Hatschek[1]) ausführlich gezeigt hat, nimmt z. B. die zu einer Deformation eines Flüssigkeitströpfchens benötigte Kraft ganz außerordentlich schnell zu bei steigendem Dispersitätsgrade. Während z. B. eine makroskopische Ölkugel durch ihre eigene Schwere durch eine Glasröhre von der Hälfte ihres Durchmessers hindurchgedrückt werden kann, bedarf es bei einem Öltröpfchen von 0,2 μ, d. h. bei einem noch eben mikroskopisch sichtbaren Ölteilchen zu demselben Versuch eines Druckes von nahezu 4,5 Atmosphären. Der allgemeine Grund hierfür liegt in dem intensiven Wachstum der Oberflächenenergie eines gegebenen Volums mit zunehmender Zerteilung. Näheres hierüber siehe § 78ff. Mit andern Worten werden flüssige disperse Phasen in mechanischer Beziehung festen um so ähnlicher, je größer ihr Dispersitätsgrad ist.

Es ist von Interesse darauf hinzuweisen, daß P. P. von Weimarn[2]) von ganz andern, vorwiegend molekularkinetischen

[1]) E. Hatschek, Koll.-Zeitschr. 7, 81 (1910).

[2]) P. P. von Weimarn, Koll.-Zeitschr. 6, 32 (1910); 7, 155 (1910).

Vorstellungen ausgehend, zu dem parallelen Schluß gelangt, daß umgekehrt disperse feste Teilchen immer mehr die Eigenschaften flüssiger Teilchen erhalten, je größer ihr Dispersitätsgrad ist. Zusammenfassend kann man also sagen, daß die Unterschiede in den Eigenschaften flüssiger und fester disperser Phasen, die von ihrer Formart herrühren, um so geringer werden, je höher ihr Dispersitätsgrad wird. Sind die Phasen schließlich molekulardispers, so verschwindet der Begriff der Formart diesem Schluß entsprechend völlig, und es ist einer Lösung z. B. von Essigsäure nicht mehr anzusehen, ob sie durch Auflösung von Essigsäuredampf, flüssiger oder fester Essigsäure hergestellt worden ist[1]).

2. Einfluß der Konzentration auf die Formart in komplexen Dispersoiden.

Eine nähere Betrachtung zeigt, daß außer Temperatur und Dispersitätsgrad auch die Konzentration, d. h. das Mengenverhältnis der Bestandteile eines Dispersoids von wesentlichem Einfluß auf seine Formart sein kann. Dabei ist zu unterscheiden, daß

I. sowohl die Formart des Gesamtdispersoides als auch

II. die Formart der einzelnen Phasen des Systems

mit der Konzentration variieren kann. Es handelt sich hier um auf den ersten Anblick sehr seltsam und kompliziert erscheinende Verhältnisse, die zwar bei den bestbekannten Dispersoiden, den molekular und grob dispersen Systemen nur angedeutet sind, dagegen in außerordentlich großem Maßstabe bei gewissen kolloiden Gebilden auftreten. Zur bessern Übersicht vergegenwärtigen wir uns zunächst das Verhalten der genannten einfacheren Dispersoide bei variierender Konzentration.

[1]) Es liegt daher keine Möglichkeit und damit auch kein Grund vor, auch molekulardisperse Systeme (Solutoide) zu unterscheiden je nach der „festen" oder „flüssigen" Beschaffenheit ihrer dispersen Phase, wie dies P. P. von Weimarn (l. c.) vorschlägt. Es soll damit nicht behauptet werden, daß die Bildungs- resp. Lösungsvorgänge etwa in dem oben angeführten Beispiel identisch sind; z. B. sind die Lösungswärmen sicherlich verschieden. Da wir es aber bei einer Klassifizierung disperser Systeme nur mit den gleichen Resultaten sehr verschiedener physikalischer und auch chemischer Vorgänge zu tun haben, so ist nicht ersichtlich, mit welchem Vorteil die Verschiedenartigkeit ihres Bildungsmodus zu diesem Zwecke herangezogen werden kann.

a) Die Formart einer molekulardispersen Lösung wird bestimmt durch die Formart des Lösungsmittels. Dies allgemein bekannte Verhalten findet seinen Grund darin, daß, wie bereits oben erörtert, bei molekulardispersen Phasen der Begriff der Formart seine Bedeutung verliert. Hat man nicht typische Fälle vor sich, in denen z. B. bei sehr hohen Konzentrationen die Lösung sich dem festen Zustand nähert, so liegen in der Regel gewichtige Gründe zu der Annahme vor, daß hier die disperse Phase nicht ihre molekulare Beschaffenheit beibehalten hat, sondern sich zu submolekularen Teilchen, also zunächst zu kolloiden Teilchen polymerisiert, assoziiert, kondensiert usw. hat, wie dies bereits oben besprochen wurde. Ein gutes Beispiel hierfür bilden etwa die Seifenlösungen, die in kleinen Konzentrationen molekulardispers und flüssig, in großen dagegen kolloid und fest sind usw. Wird die Konzentration unter Beibehaltung des molekularen Dispersitätsgrades variiert, so tritt bekanntlich in der Regel eine Abscheidung der dispersen Phase in fester oder flüssiger Form auf. Es existiert eine Sättigungskonzentration usw.

b) Bei grob dispersen Systemen zeigt sich bereits eine sehr interessante (allerdings noch keineswegs eingehend untersuchte) Abhängigkeit der Formart des Gesamtgebildes von der Konzentration. Hat man ein flüssiges Dispersionsmittel, so können nämlich in gewissen extremen Konzentrationsgebieten die Gebilde sowohl bei gasförmiger als auch bei flüssiger und fester disperser Phase die Eigenschaften fester Körper, also z. B. Formbeständigkeit und -elastizität annehmen. Beispiele hierfür sind: Feste Pulver, z. B. Sand mit wenig Wasser; bei bestimmtem, aber keineswegs unmeßbar kleinem Wassergehalt läßt sich feiner Sand z. B. in Scheiben schneiden. Emulsionen etwa von Mineralöl in Seifenlösungen oder umgekehrt von Wasser in Mineralseifen geben bei bestimmten Konzentrationen ebenfalls schneidbare Pasten[1]); schon bei geringen Konzentrationsverschiebungen entsteht wieder eine tropfbare Flüssigkeit resp. ein grobes Gemenge solcher. Schließlich ist bekannt, daß Schäume mit bestimmten, meist kleinen Mengen flüssigen Dispersionsmittels ebenfalls formbeständig

[1]) Siehe z. B. S. U. Pickering, Koll.-Zeitschr. 7, 11 (1910); D. Holde, ibidem 3, 270 (1906).

sein, sowie zuweilen ganz ansehnliche Festigkeit usw. zeigen können (so sinkt z. B. ein Pappscheibchen im Gewicht von ca. 2 g nicht ein auf gut geschlagenem Saponinschaum).

Charakteristisch für alle diese Systeme ist, daß sie die disperse Phase in einem außerordentlich großen Überschuß enthalten, wennschon auch hier eine Optimalkonzentration vorhanden ist, über die hinaus das System seine feste Beschaffenheit wieder verliert[2]). Bei diesen „extrem konzentrierten Dispersoiden mit flüssigem Dispersionsmittel" umgibt das Dispersionsmittel die disperse Phase nur mit einer „Flüssigkeitshaut", die bei bestimmtem Durchmesser den dispersen Teilchen ihre Beweglichkeit nimmt und so für das Auftreten der Eigenschaften fester Körper verantwortlich ist.

c) Besonders interessante und wichtige Resultate treten nun auf, wenn es sich um komplexe Dispersoide handelt. Als die wichtigsten Eigentümlichkeiten dieser Gebilde wurden oben angeführt: die Variabilität der Konzentration der Einzeldispersoide mit Temperatur und Konzentration und die Variabilität ihres Dispersitätsgrades mit denselben beiden Faktoren. Man hat also bei der Betrachtung des Einflusses der Konzentration auf die Formart komplexer Dispersoide eine ganz besonders große Zahl von Faktoren, die sich zum Teil verstärken, aber auch hindern können.

A. Komplexe Systeme von der Zusammensetzung Fl + Fl.

α) Einfluß der Konzentration auf die Formart des Gesamtdispersoids. Betrachten wir komplexe Systeme von der Zusammensetzung Fl + Fl, so kann zunächst derselbe Einfluß der Gesamtkonzentration, wie er Seite 52 für einfache, grob disperse Suspensionen beschrieben wurde, auch hier zum Auftreten eines Gebildes mit Eigenschaften fester Körper führen. Auch hier kann also von vornherein eine plötzliche „Versteifung" in gewissen ausgezeichneten Konzentrationsgebieten eintreten. Hinzu käme aber noch der Einfluß der Gesamtkonzentration sowohl auf die Konzentration der Einzeldispersoide und damit auf ihre physikalischen Eigenschaf-

---

[2]) Vgl. Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 6, 185 (1910).

ten, als auch auf den Dispersitätsgrad des Gesamtsystems, und damit ebenfalls, entsprechend den Ausführungen auf S. 52, auf die Formart des ganzen Gebildes. Überlegt man sich, in welchem Sinne diese Einzeleinflüsse auf das im vorigen Abschnitt beschriebene Verhalten komplexer Dispersoide einwirken werden, so läßt sich nur die allgemeine Vermutung aufstellen, daß die Variation der Formart des Gesamtgebildes mit der Konzentration (und Temperatur) bei komplexen Dispersoiden eine stetigere sein wird als bei den einfachen Dispersoiden. Denn ganz allgemein ist es wahrscheinlicher, daß beim Vorhandensein einer größeren Anzahl zum Teil gleichsinnig, zum Teil aber auch entgegengesetzt wirkender Faktoren das Resultat weniger eindeutig, vielmehr „nivelliert“ erscheint, verglichen mit dem Fall, daß nur ein einziger Faktor (oder eine verhältnismäßig kleine Anzahl solcher) den Vorgang bestimmt. Diese Überlegung gilt in ganz besonderem Maße, wenn es sich um Systeme mittleren Dispersitätsgrades, also um Kolloide handelt. Aus den in der ganzen Naturwissenschaft mit Recht eine große Rolle spielenden Stetigkeitsgründen kann man schließen, daß kolloide Systeme von der Zusammensetzung Fl + Fl auch in dieser Beziehung eine Mittelstellung zwischen groben Dispersionen und Molekulardispersoiden einnehmen werden.

β) Einfluß der Konzentration auf die Formart der dispersen Phase. Besonders verwickelt und interessant werden nun die Verhältnisse, wenn man sich überlegt, daß in komplexen Systemen auch ein Einzeldispersoid, z. B. die disperse Phase, dieselben Formartänderungen bei variierender Konzentration erfahren kann, wie das Gesamtdispersoid. Denn es liegt kein Grund vor, die Möglichkeit auszuschließen, daß etwa ein schwebendes Tröpfchen von der Zusammensetzung Fl + Fl ebenso bei bestimmten Konzentrationen und Temperaturen eine „Versteifung“ erhält wie bei ev. anderen Konzentrationen das Gesamtdispersoid. Genau so wie unter Umständen Seifenwasser + Paraffinöl ein Gebilde mit festen Eigenschaften ergeben, kann ein analog zusammengesetztes disperses Teilchen plötzlich fest werden, während das Dispersionsmittel noch flüssig sein kann. Auch hier finden sich also große Mannigfaltigkeiten, und wir werden in den speziellen Teilen des vorliegenden Buches vielfach auf derartige Verhältnisse stoßen.

B. Komplexe Systeme von der Zusammensetzung Fl + F.

α) Einfluß der Konzentration auf die Formart des Gesamtdispersoids. Hat man ein komplexes System von der Zusammensetzung Fl + F vor sich (man denke z. B. an eine Suspension gequollener Gelatinepartikelchen), so ist leicht einzusehen, daß bei bestimmter höherer Konzentration das ganze Gebilde den Charakter eines festen Körpers annehmen kann. In dem gewählten Beispiel brauchen nur so viel Partikel in einem gegebenen Flüssigkeitsvolum enthalten zu sein, daß sie sich in ihrer Quellung gegenseitig behindern, um hierdurch den Effekt etwa einer steifen Gallerte hervorzurufen. Es werden sich also bei höherer Konzentration, bildlich ausgedrückt, die Teilchen das Dispersionsmittel streitig machen, und in dem Maße, in welchem die zur Verfügung stehende Flüssigkeitsmenge abnimmt, werden die Teilchen fester aneinander haften. Dies läßt sich experimentell sehr gut beobachten, namentlich dann, wenn man z. B. durch Verdunsten das flüssige Dispersionsmittel allmählich entfernt. Man erhält bekanntlich beim „Eintrocknen" ein in jeder Beziehung typisches[1]) festes Gebilde. Umgekehrt nähert sich ein solches komplexes System im allgemeinen um so mehr einer normalen Flüssigkeit, je weniger es gequollene Teilchen enthält. Hinzukommt, daß, falls das Dispersionsmittel auch heterogen ist, der Anteil der in ihm enthaltenen dispersen Phase ebenfalls zunimmt mit steigender Gesamtkonzentration, so daß dessen vermehrte innere Reibung ebenfalls dazu beitragen wird, dem Gesamtbilde eine feste Konsistenz zu geben.

β) Einfluß der Konzentration auf die Formart der dispersen Phase. Die Formart der dispersen festen Phase wird sich um so mehr einer Flüssigkeit nähern, je mehr dieselbe von dem Dispersionsmittel aufgenommen hat. —

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß eine außerordentlich große Mannigfaltigkeit von Beziehungen zwischen Format der Einzelphasen eines Dispersoids und seinen allgemeinen Eigenschaften besteht. Vor allen Dingen aber ergeben sich mehrere theoretische Möglichkeiten für die sehr wichtige praktische Erscheinung, daß aus einem dispersen Gemisch

[1]) Es wird hierbei abgesehen von der kristallinischen Struktur fester Körper.

z. B. nicht fester Phasen Gesamtgebilde von fester Beschaffenheit entstehen können. Es sei daran erinnert, daß auch z. B. disperse Systeme G + F oder G + Fl die Eigenschaften flüssiger Gebilde annehmen können. So zeigen Rauch und Nebel zuweilen Erscheinungen von (positiver) Oberflächenspannung (man denke z. B. an „Rauchringe“) und bei extrem konzentrierten Gebilden dieser Zusammensetzung, etwa bei trockenem, nicht zu feinkörnigem Sand lassen sich bekanntlich zum wenigsten die meisten hydrostatischen Eigenschaften von Flüssigkeiten ohne Schwierigkeiten nachweisen.

§ 10. Kolloide Systeme als Suspensoide und Emulsoide.

1. Allgemeines. Erkennt man die physische Heterogenität kolloider Systeme an, so ist man gezwungen, sich Rechenschaft auch über die Formart ihrer Phasen zu geben. Augenscheinlich kommen zunächst nur Dispersoide mit flüssigem Dispersionsmittel in Betracht und das Interesse erstreckt sich daher besonders auf die Rolle der Formart der dispersen Phase.

Von den zu dieser Klasse gehörenden drei Systemtypen scheidet zunächst der Typus Fl + G aus, da derartige Systeme (Schäume mit außerordentlich kleinen Bläschen) jedenfalls nicht zu den typischen Vertretern der Kolloide gehören. Damit soll keineswegs gesagt werden, daß derartige Gebilde vollkommen unbekannt oder nicht existenzfähig wären. Mit großer Wahrscheinlichkeit beruhen die Trübungen, welche Flüssigkeiten im kritischen Verdampfungsgebiete zeigen, auf der Entstehung großer Mengen von Gasbläschen von einem außerordentlich hohen Dispersitätsgrade. Ein näherer Vergleich der Eigenschaften dieser Systeme mit anderen Dispersoiden ist bisher noch nicht durchgeführt worden, obschon das optische Verhalten, der Einfluß der Gefäßwände u. a. deutlich die engen Beziehungen zwischen diesen Systemen und Dispersoiden demonstriert. Auch die theoretische wie experimentelle Verwandtschaft der Erscheinungen im kritischen Verdampfungsgebiete mit anderen kritischen Erscheinungen, speziell den kritischen Trübungen von Flüssigkeitsgemischen, läßt einen solchen Vergleich als fruchtbringend erscheinen, da sich bereits große Ähnlichkeiten zwischen den letzteren Systemen und gewissen kolloiden Lösungen ergeben haben (siehe weiter unten).

Für die Charakterisierung der kolloiden Lösungen gemäß der Formart ihrer Phasen bleiben also nur Systeme von der Zusammensetzung Fl + F und Fl + Fl übrig. Man sollte gemäß dieser Klassifikation erwarten, zwei Klassen von Kolloiden anzutreffen, und die hier zu behandelnde Frage präzisiert sich nach den Beziehungen zwischen Suspensionen und Emulsionen einerseits und kolloiden Lösungen andererseits. Es wäre möglich, daß die genannten groben Dispersionen, natürlich bei einer entsprechenden Steigerung ihres Dispersitätsgrades, zu zwei Typen kolloider Lösungen überleiten würden. Ganz allgemein kann schon die Frage, welche Eigenschaften diese Systeme bei weitgehender Zerteilung ihrer dispersen Phasen annehmen, als interessant bezeichnet werden.

2. Empirische Feststellung zweier Kolloidklassen.

In der Tat hat sich nun in neuerer Zeit ganz unabhängig von allen theoretischen Vorstellungen auf rein empirischem Wege die Existenz zweier Klassen kolloider Lösungen ergeben, die in vielen Beziehungen recht verschiedenartig sind. Als Repräsentanten dieser zwei Typen kolloider Lösungen seien einerseits die Zsigmondyschen wässerigen Golddispersoide, andererseits Eiweiß- oder Gelatinelösungen genannt. Es existieren in der Literatur verschiedene Namen für diese beiden Kolloidklassen, insofern als von verschiedenen Forschern verschiedene Eigenschaften zur Kennzeichnung derselben herbeigezogen wurden. V. Henri[1]) nennt sie „stabile" und „instabile" Kolloide, A. Noyes[2]) „colloidal solutions" und „colloidal suspensions", J. Perrin[3]) „hydrophile" und „hydrophobe" Kolloide resp. auch „hydrosoles stables et colloides hydrophiles", und nachdem Wo. Ostwald[4]) darauf hingewiesen hatte, daß letztere Bezeichnungen bei der Variabilität des Dispersionsmittels offenbar zu eng sind, schlugen endlich H. Freundlich und W. Neumann[5]) die entsprechenden allgemeinen Bezeichnungen „lyophile" und „lyophobe" Kolloide vor. Diese Namen beziehen sich nun entweder auf einzelne besonders auffällige

[1]) V. Henri, Zeitschr. f. physik. Ch. 51, 29 (1905).
[2]) A. Noyes, Journ. Amer. Chem. doc. 27, 85 (1905).
[3]) J. Perrin, J. Chim. Phys. 3, 50 (1905).
[4]) Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 1, 291, 331 (1907).
[5]) H. Freundlich und W. Neumann, Koll.-Z. 3, 80 (1908).

Verschiedenheiten oder aber sind der Ausdruck gewisser theoretischer Vorstellungen. Auf breiterer experimenteller Grundlage charakterisierte besonders A. Noyes (l. c.) diese zwei Kolloidklassen. Den einen Typus bezeichnete er als „viscous, gelatinizing, colloidal mixtures, not (easily) coagulated by salts“, den anderen als „non-viscous, non-gelatinizing, but readily coagulable mixtures“. Zu dieser sehr treffenden empirischen Charakteristik von Noyes wäre etwa noch hinzuzufügen, daß die ersteren Gebilde meist eine niedrigere Oberflächenspannung haben als ihr reines Dispersionsmittel, im Gegensatz zu den Kolloiden zweiter Art, bei welchen die Spannung in der Regel fast unverändert bleibt. Weiterhin wäre anzuführen, daß bei den letzteren (nicht viskosen, leicht durch Salze fällbaren usw.) Kolloiden elektrische Faktoren meist eine viel größere Rolle spielen als bei den andern Kolloiden. Dies zeigt sich z. B. in der außerordentlichen Fällungskraft mehrwertiger Ionen bei den nicht viskosen usw. Kolloiden usw. (Ausführlich kann auf diese Unterschiede natürlich erst in den speziellen Teilen des Buches eingegangen werden).

Beispiele für „nicht viskose usw.“ Kolloide sind die Metallsole, Sulfidsole, viele Farbstoffe (z. B. Kongorot), Eisenhydroxydsol in verdünnter Lösung usw. Beispiele für die andere Klasse sind vor allen die Eiweißstoffe und ihnen nahestehende Substanzen, Gelatine, Agar, Cholesterin, ferner gehören hierher Kieselsäure, „Meta“-Phosphorsäure und Zinnsäure, ferner Metallhydroxyde in konzentrierter Lösung, sog. „gelatinöse“ Salze (Sulfate, Phosphate, Karbonate usw.), von Farbstoffen etwa Nachtblau usw.

Es fragt sich nun, ob in der Tat diese zwei Klassen kolloider Lösungen den theoretisch gefolgerten Dispersoiden von der Zusammensetzung Fl + F und Fl + Fl entsprechen.

3. Theoretische Charakterisierung beider Kolloidklassen.

Schon aus den theoretischen Vorstellungen, welche zu den Ausdrücken „lyophob“ und „lyophil“ geführt haben, ergibt sich zweifellos eine enge Verknüpfung der Verschiedenheiten derselben mit der Formart der dispersen Phase. Dies gilt besonders für die Charakterisierung der „lyophilen“ Kolloide als Systeme von der Zusammensetzung Fl + Fl. Denn die Be-

zeichnungen der dispersen Phase als „stark gequollene Partikel“ oder als „mit einer großen Zahl von Flüssigkeitsmolekülen verbundene Teilchen“ weisen mehr oder weniger deutlich auf ihre flüssige Formart hin. Äußerungen wie die von J. Perrin[1]: „Un granule d'hydrosol stable contiendrait une très forte proportion d'eau, 90% par exemple“ können kaum anders aufgefaßt werden. Wird man in diesen Äußerungen also schon eine Annäherung an die Charakteristik der zwei Kolloidklassen gemäß der Formart ihrer dispersen Phasen erblicken können, so muß doch betont werden, daß eine eingehende und auf Grund der experimentellen Verschiedenheiten zwischen flüssig-festen und flüssig-flüssigen Dispersoiden beruhende Charakterisierung erst in neuster Zeit durchzuführen versucht worden ist. Dies gilt speziell für die Klasse der „lyophilen“ Kolloide[2], während sich allerdings die Charakterisierung der als „instabil, lyophob“ usw. bezeichneten Kolloidklasse als Dispersoide von der Zusammensetzung Fl+F im Verlaufe der Kolloidforschung schon sehr frühzeitig als eine fast „selbstverständliche“ Folgerung der Eigenschaften dieser Systeme ergeben hat. Die Ähnlichkeiten zwischen kolloiden Metallen z. B. und groben Dispersionen von der Zusammensetzung Fl+F sind so groß, und die Beziehungen zwischen ihnen so eng und auffällig, daß schon vor der Aufstellung des Begriffes „Kolloid“ B. J. Richter[3], M. Faraday[4] und J. Berzelius[5]) die ersteren Systeme als Suspensionen von Partikel-

---

[1]) J. Perrin, l. c. 84, 87.

[2]) Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 1, 291, 331 (1907). — Die Angaben bei A. Müller (Allg. Chemie d. Koll., Leipzig 1907, S. 147, 186), daß bereits G. Quincke (Ann. d. Physik [4] 9, 797, 1009ff. (1902) eine Systematisierung der Kolloide entsprechend der Formart ihrer dispersen Phase vorgenommen hätte, treffen nicht zu. Denn die Charakterisierungen dieses Autors, die vermutlich zu diesem historischen Irrtum geführt haben, beziehen sich nicht auf kolloide, sondern auf grob disperse, mikroskopische Systeme. Bezüglich kolloider Lösungen ist G. Quincke der Meinung, daß alle Kolloide (einschließlich Arsentrisulfidsol usw.) Gemische zweier flüssiger Phasen sind (l. c. 1009, 1034 ff.). Siehe übrigens zur Richtigstellung dieser Angelegenheit bereits G. Bredig (Ann. d. Physik [4], 11, 221 (1903).

[3]) B. J. Richter, siehe Wilh. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 4, 5 (1909).

[4]) M. Faraday, Philos. Mag. [4] 14, 401, 512 (1859).

[5]) J. Berzelius, Lehrb. d. Chemie, 2. Aufl. 1823, 2, 244.

chen aufgefaßt haben, welche von derselben „Natur“ wie das „regulinische“ Metall usw. seien. Speziell B. J. Richter zeigte schon 1802 in ausführlicher Weise, daß sich das Gold in den bekannten „wässerigen Lösungen“ nicht in Form irgend einer chemischen Verbindung und daher in irgendeinem unbekannten Molekularzustande befindet, sondern daß es in fein zerteiltem metallischem, also festem Zustande in diesen Lösungen vorhanden sein muß. Dieser Schluß wurde später von Faraday und Zsigmondy bestätigt, sowie von anderen Forschern auch auf andere Kolloide dieser Klasse erweitert.

Es läge nun nahe, die Angemessenheit der Zuordnung dieser beiden empirisch gefundenen Typen kolloider Systeme zu den Dispersoiden von der Zusammensetzung Fl + F und Fl + Fl näher zu begründen durch eine Schilderung der Übereinstimmungen und Analogien im Verhalten der zugehörigen grob dispersen und kolloiddispersen Gebilde. Ein solcher Vergleich setzt indessen die Kenntnis einer großen Anzahl spezieller Eigentümlichkeiten kolloider Systeme voraus und es müßte daher dem Inhalt der nachfolgenden Teile des Buches wesentlich vorgegriffen werden. Das Resultat einer solchen Zusammenstellung würde infolgedessen auch nicht überzeugend sein können, da die zum Vergleiche herangezogenen Kolloiderscheinungen hier natürlich nur kurz angedeutet werden könnten. Wir wollen daher hier die Annahme machen, daß die beiden erwähnten Typen kolloider Systeme sich durch die Formart ihrer dispersen Phasen und durch die Konsequenzen unterscheiden, die sich aus diesem fundamentalen Unterschied ergeben. Deswegen darf natürlich eine Beweisführung dieser Annahme nicht unterbleiben. Sie wird sich aber auf die einzelnen nun folgenden Kapitel verteilen, derart, daß stets auf die Variation der kolloiden Erscheinungen entsprechend den zweierlei Kolloidtypen und demzufolge auf den Zusammenhang mit der Formart der dispersen Phase hingewiesen werden wird.[1])

---

[1]) In der ersten Auflage des Buches wurde die nähere Charakterisierung der beiden Kolloidklassen gemäß der Formart ihrer Phasen vorweggenommen. Der Verfasser möchte nicht verfehlen, darauf hinzuweisen, daß er inzwischen nur noch weiteres Beweismaterial und darunter sehr charakteristisches für die Angemessenheit dieser Anschauung gefunden hat. Er hofft es in Form einer monographischen Charakteristik der physikalischen Theorie der Kolloide von der Zu-

4. Häufigkeit komplexer Emulsoide. Nur ein besonders wichtiges allgemeineres Resultat, das sich auf die Charakterisierung der „lyophilen“ Kolloide als Systeme von der Zusammensetzung Fl + Fl bezieht, sei vorweggenommen. Die Eigentümlichkeiten, namentlich die Zustandsänderungen dieser letzteren Kolloide weisen außer auf die flüssige Formart der dispersen Phase mit besonderem Nachdruck darauf hin, daß erstens „lyophile“ Kolloide zu den komplexen Dispersoiden gehören, d. h. daß ihre Teilphasen selbst wieder Dispersoide höheren Grades sind, und daß die Zusammensetzung dieser Einzeldispersoide und ebenfalls ihr Dispersitätsgrad außerordentlich variabel ist mit der Konzentration, der Temperatur usw. usw. Und zweitens ergibt sich, daß infolge dieser ausgesprochen komplexen Beschaffenheit die Formart der dispersen Phase stetig variieren kann zwischen vollkommen flüssig über zähflüssig zu fest. Die auf S. 51 ff. entwickelten Möglichkeiten der Variation der Formart eines komplexen Dispersoids mit Dispersitätsgrad, Temperatur, Konzentration usw. treten bei diesen Kolloiden mit außerordentlicher Deutlichkeit auf und sind zweifellos eine der Hauptursachen dafür, daß die Erscheinungen dieser Kolloidklasse viel mannigfaltiger sind als bei den Kolloiden von der Zusammensetzung Fl + F.[1]) Bei dieser Diskussion an der Hand der einzelnen Erscheinungen wird sich auch der Wert dieser Auffassung zeigen und es wird deutlich werden, daß die verschiedenen, angeführten theoretischen Ansichten über die Eigen-

---

sammensetzung Fl + Fl, deren größerer Teil bereits niedergeschrieben ist, in absehbarer Zeit den Fachgenossen vorzulegen (siehe hierzu die folgende Fußnote).

[1]) Auch in der 1. Auflage des Buches wurde an mehreren Stellen (z. B. S. 111, 328 ff., 356, 374 ff. usw.) mit Nachdruck darauf hingewiesen, daß lyophile Kolloide nicht „nur“ Systeme von der Zusammensetzung Fl + Fl sind, sondern außerdem Dispersoide „höherer Ordnung“, d. h. nach obiger Benennung komplexe Dispersoide. Dies ist von einigen Forschern insofern nicht berücksichtigt worden, als sie gegen die vorgeschlagene Charakterisierung einwandten, daß z. B. kolloides Quecksilber auch aus zwei flüssigen Phasen besteht, ohne daß das System lyophile Eigenschaften aufwiese. Dieser Einwand schreibt irrtümlicherweise dem Verfasser die Anschauung zu, daß alle Systeme Fl + Fl lyophile Eigenschaften hätten, während er tatsächlich ausschließlich die viel beschränktere Ansicht vertreten hat, daß lyophile Kolloide zu diesen Systemen gehören. Sodann sei

tümlichkeiten beider Kolloidarten sowohl eine Zusammenfassung als auch eine Vereinfachung und Klärung finden, falls man für diese Eigentümlichkeiten die Verschiedenheit der Formart der dispersen Phase und die hieraus folgenden Konsequenzen verantwortlich macht.

5. Beziehungen beider Kolloidklassen zu Molekulardispersoiden.

Sodann sei noch darauf hingewiesen, daß wie von vielen Forschern hervorgehoben wurde, zwischen „lyophilen" Kolloiden und typischen Molekulardispersoiden größere Ähnlichkeiten bestehen als zwischen letzteren und Kolloiden vom Typus Fl + F. Ohne auf Einzelheiten einzugehen, die ebenfalls den speziellen Teilen des Buches vorbehalten bleiben müssen, kann man hervorheben, daß dies Verhalten gerade auf Grund der Charakterisierung der „lyophilen" Kolloide als flüssig-flüssige Systeme erwartet werden kann. Denn in neuerer Zeit hat sich in der physikalischen Chemie molekularer und supermolekularer Lösungen mit zunehmender Sicherheit die Tatsache herausgestellt, daß diese hochdispersen Phasen mit einer zuweilen sehr ansehnlichen Zahl von Molekülen des Lösungsmittels (100 und mehr) als Solvate verbunden zu denken sind. Wennschon, wie mehrfach erörtert, von einem Aggregatzustande der Moleküle nicht die Rede sein kann, so läßt sich eine derartige Vereinigung von gelöstem Molekül mit Lösungsmittel physikalisch nicht anders vorstellen als ein flüssiges hochdisperses Gebilde. In der Tat wird in analogen Fällen von neueren Lösungstheoretikern direkt von „Tröpfchen" gesprochen.[1]) Auch diese allgemein verbreitete Auffassung der engeren Beziehungen zwischen „echten Lösungen" und „lyophilen Kolloiden" als zwischen ersteren und „lyophoben"

---

noch darauf hingewiesen, daß von vornherein komplexe Systeme eher bei Systemen von der Zusammensetzung Fl + Fl zu erwarten sind als bei solchen des Typus Fl + F, wie aus den auf S. 53ff. angegebenen Gründen hervorgeht. Die komplexe Zusammensetzung eines flüssig-flüssigen Dispersoids ist also durchaus der allgemeinere und jedenfalls häufigere Fall. Wären übrigens Kolloide von der Zusammensetzung Fl + Fl nicht bekannt, so müßte man solche suchen und ohne ersichtliche Schwierigkeit finden.

[1]) Siehe z. B. K. Drucker, Zeitschr. f. physik. Chem. 67, 634 (1909).

Systemen entspricht also durchaus der hier vertretenen Auffassung.

6. Suspensoide und Emulsoide. Es erscheint zweckmäßig, in Anbetracht der Beziehungen dieser zwei Kolloidklassen zu den entsprechend zusammengesetzten groben Dispersionen, ersteren besondere Namen zu geben, in denen diese Beziehungen zum Ausdruck kommen. Für die Kolloide vom Typus Fl + F ist bereits von R. Höber[1]) der Name „Suspensionskolloide" eingeführt worden. Analog ergäbe sich für die zweite Klasse die Bezeichnung „Emulsionskolloide". Von P. P. von Weimarn[2]) sind hierfür die Abkürzungen „Suspensoide" und „Emulsoide" vorgeschlagen worden; diese Bezeichnungen sollen im folgenden Buche verwandt werden. Wünscht man ein Kolloid noch näher zu charakterisieren, so kann man z. B. von „Polysuspensoiden" (Systeme mit festen Phasen verschiedenen Dispersitätsgrades), von „komplexen Emulsoiden" usw. sprechen. Auch einer Verwendung von Ausdrücken wie „lyophile Emulsoide" usw. steht natürlich nichts im Wege. Nur sei hervorgehoben, daß die Bezeichnungen „Suspensoid" und „Emulsoid" im Gegensatz etwa zu „lyophilen und lyophoben Kolloiden" den wesentlichen Vorzug haben, daß sie viel bestimmtere und daher fruchtbarere Anschauungen über die Eigenart der Dispersoide zum Ausdruck bringen. Denn der Begriff der Formart, verbunden mit dem des Dispersoids, erscheint ungleich konkreter und vor allem experimentell brauchbarer und anregender als z. B. der Begriff der „Lyophilie".

§ 11. Übergangserscheinungen zwischen Suspensoiden und Emulsoiden.

Wie bereits erörtert, sind vollkommen stetige Übergänge zwischen der festen und flüssigen Formart einer Phase möglich. In manchen Fällen, nämlich bei komplexen Kolloiden, werden derartige stetige Änderungen von ein und demselben System während seiner Koagulation durchlaufen: es kann durch geeignete Koagulationsmittel die ursprünglich flüssige disperse

[1]) R. Höber, Physik. Chem. d. Zelle. 2. Aufl. 1906. S. 208.
[2]) P. P. von Weimarn, Koll.-Zeitschr. 3, 26 (1908).

Phase in fast festem Zustande ausfallen. Die in solchen Fällen zu beobachtenden Übergangserscheinungen zwischen suspensoiden und emulsoiden Systemen sind vielleicht besonders dazu geeignet, die Eigentümlichkeiten, welche als Konsequenzen der Formart der dispersen Phase auftreten, vorzuführen. So kann man z. B. nach J. Friedländer[1]) aus Alkohol, Kolophonium und Wasser zweierlei Systeme herstellen, welche beide deutlich opaleszieren und sich somit als disperse heterogene Systeme erweisen; entweder nämlich, indem man in viel Wasser einige Tropfen alkoholischer Kolophoniumlösung gießt (das Kolophonium, welches in Wasser praktisch unlöslich ist, scheidet sich dabei als feste disperse Phase aus, während der Alkohol wenigstens zum größeren Teile sich im Wasser löst), oder aber, indem man einer konzentrierten alkoholischen Kolophoniumlösung einige wenige Tropfen Wasser hinzufügt (die ersten Tropfen Wasser lösen sich wahrscheinlich in Kolophoniumalkohol, weitere Mengen vermögen sich nur im Alkohol zu lösen resp. entziehen diesen der Lösung, so daß sich beim Auftreten der Opaleszenz kleine Tröpfchen Wasseralkohol (flüssig) in der flüssigen Kolophonium-Alkohollösung befinden). Aus denselben drei Komponenten läßt sich also durch geeignete Konzentrationsverschiebung ein disperses heterogenes System mit fester disperser Phase, sowie ein solches mit flüssiger disperser Phase herstellen. In der Tat fand nun auch Friedländer, daß beide Systeme sich durchaus verschieden verhalten. „Ein solches trübes Medium (konzentrierte Kolophonium-Alkohollösung mit sehr wenig Wasser) verhält sich ganz abweichend von der gewöhnlichen Kolophoniumsuspension, es wird weder durch Temperaturerhöhung noch durch Zusatz von Elektrolyten koaguliert. Bei tieferen Temperaturen wird die Kolophoniumphase fest, aber nicht koaguliert, denn eine Temperaturerhöhung bringt das System auf den früheren Zustand. Aus einem nicht umkehrbaren ist somit das System vollkommen umkehrbar geworden.“[2]) Weiterhin fand Friedländer, daß durch Bildung dieser zweiten Art des Systems eine ungleich größere Vermehrung der inneren Reibung stattfand, als bei der Herstellung der ersteren Art, resp. daß diese

[1]) J. Friedländer, Zeitschr. f. physik. Ch. 38, 430 (1901).
[2]) J. Friedländer, l. c. 432, 433.

zweite Art einen viel größeren Temperaturkoeffizienten der inneren Reibung besaß als die erste und in dieser Hinsicht deutlich den typischen Emulsionen (Isobuttersäure-Wasser usw.) ähnelte. Ein näheres Studium dieser Systeme unter besonderer Berücksichtigung der quantitativen und qualitativen Änderungen ihrer einzelnen Eigenschaften wäre offenbar für die Charakteristik disperser Systeme gemäß der Formart ihrer dispersen Phase von großem Interesse.

Tatsächlich finden wir auch unter eigentlichen kolloiden Systemen alle möglichen Übergänge zwischen suspensoiden und emulsoiden Systemen. So sind z. B. zwar die meisten Eiweißlösungen emulsoider Natur; sie zeigen eine hohe innere Reibung, werden nur von großen Elektrolytmengen ausgeflockt usw. Indessen hat z. B. O. Hammarsten[1]) gefunden, daß eine möglichst salzfrei gemachte neutrale Lösung von Serumglobulin durch sehr geringe Salzmengen (0,1—0,3 Prozent NaCl) koaguliert wird. Ähnliches gilt für die Lösungen von Vitellin, eines pflanzlichen Eiweißkörpers nach W. Erb[2]) usw. Ferner zeigen nach den Untersuchungen von H. Freundlich und W. Neumann[3]) manche Farbstoffe in wässeriger Lösung emulsoiden, in alkoholischer Lösung dagegen suspensoiden Charakter (Näheres hierüber siehe Teil III). Auflösungen dieser Stoffe in Gemischen beider Dispersionsmittel müßten offenbar ähnlich wie die Friedländerschen Versuche auch Übergangserscheinungen, und zwar im letzteren Falle zwischen Suspensoiden und Emulsoiden, aufweisen. Auch derartige systematische Untersuchungen wären von großer Wichtigkeit für die Theorie des kolloiden Zustandes. Schließlich soll schon an dieser Stelle auf die Tatsache von prinzipieller Bedeutung hingewiesen werden, daß ein und derselbe Stoff, je nach den Herstellungsbedingungen, sowohl in suspensoidem als auch in emulsoidem Zustand in ein und demselben Dispersionsmittel auftreten kann. Näheres hierüber ist in dem Kap. über die „Entstehung und Herstellung kolloider Lösungen" einzusehen.

---

[1]) O. Hammarsten, Pflügers Arch. 18, 38; siehe auch Zeitschr. f. physiol. Chem. 1905, 395.

[2]) W. Erb, Zeitschr. f. Biol. 41, 1 (1901).

[3]) H. Freundlich u. W. Neumann, Koll.-Zeitschr. 3, 80 (1908).

§ 12. Die kristallinische (vektoriale) Beschaffenheit der dispersen Phase.

1. Begriff der Kristallinität. Bekanntlich zeigen die meisten festen Stoffe sowie eine beschränkte Anzahl von Flüssigkeiten die Eigentümlichkeit, daß ihre optischen, elastischen, dielektrischen usw. Eigenschaften abhängig sind von der Richtung im Raume. Neben der vektorialen Natur der genannten und anderer Eigenschaften besitzen diese Systeme, die man bekanntlich kristallinisch nennt, bei genügend großer innerer Reibung eine bestimmte äußere Gestalt, deren Haupteigentümlichkeit in der günstigenfalls erfolgenden Ausbildung ebener Begrenzungsflächen besteht. Es ist hier nicht der Ort, auf das bekannte Problem der Verbreitung des kristallinischen Zustandes sowie auf die Frage einzugehen, ob sogenannte amorphe, feste Körper nur unterkühlte Flüssigkeiten von großer innerer Reibung sind[1]). Erwähnt sei indessen, daß einige Forscher, wie z. B. in früherer Zeit M. L. Frankenheim, neuerdings P. P. von Weimarn, so überzeugt von der außerordentlichen Verbreitung der Kristallinität oder Vektorialität sind, daß von ihnen der kristallinische Zustand „als der einzige innere Zustand der Materie" bezeichnet wird. Speziell P. P. von Weimarn[2]) ist der Ansicht, daß der kristallinische (vektoriale) Zustand für alle festen, flüssigen und sogar gasförmigen Stoffe charakteristisch ist, und daß es in der Natur überhaupt keine amorphen Körper gibt[3]). Indessen liegt hier augenscheinlich eine Verwechslung der Möglichkeit, unter geeigneten Bedingungen kristallinische (vektoriale) Eigenschaften zu zeigen, mit dem tatsächlichen Vorhandensein dieser Eigenschaft bei allen Stoffen in allen Formarten vor, wie ein solches von P. P. von Weimarn postuliert wird. So können zwar alle Gase in Flüssigkeiten und die meisten der letzteren in kristallinische feste Körper umgewandelt werden; andererseits zeigt aber

---

[1]) Siehe besonders die neuere, ausführlichere und mit Zitaten versehene Diskussion von C. Doelter, Koll.-Zeitschr. 7, 29, 86 (1910).

[2]) P. P. von Weimarn, siehe die zahlreichen Abhandlungen und Referate dieses Forschers in Koll.-Zeitschr. 2 und folgende, speziell 6, 32 (1910).

[3]) Die ältere Literatur findet sich ausführlich besprochen, z. T. wörtlich zitiert in O. Lehmann, Molekularphysik, Leipzig, 1888, 1, 716ff.

bekanntlich nur eine relativ geringe Zahl von Flüssigkeiten, die auch vielfach in rein chemischer Hinsicht besonders gekennzeichnet ist („Molekülkettenbildung" usw.), in diesem flüssigen Zustande experimentell nachweisbare kristallinische Eigenschaften. Für das Vorhandensein kristallinischer Gase fehlen aber wenigstens zurzeit vollkommen irgendwelche Andeutungen. Hieraus geht hervor, daß die „Intensität der vektorialen Verkettung der Moleküle" (P. P. von Weimarn) in allen gasförmigen und den meisten flüssigen Systemen günstigenfalls eine so geringfügige ist, daß sie keinerlei Rolle in diesen Systemen spielt, und demgemäß die Annahme der Vektorialität auch dieser Gebilde eine müßige ist, da sie zu keinerlei Konsequenzen für ihre Charakterisierung führt.

Es muß noch hervorgehoben werden, daß der Begriff der Kristallinität oder Vektorialität ähnlich wie der der Heterogenität (siehe § 2), ein mehrdeutiger ist. Es kann mit andern Worten ein Gebilde in bezug auf gewisse Eigenschaften vektorial oder kristallinisch, in bezug auf andere jedoch isotrop sein. So sind feste Kristalle gestaltlich vektorial, während von kristallinischen Flüssigkeiten vorwiegend nur ihre optische Vektorialität bekannt ist. Sodann sind z. B. die festen Kristalle des regulären Systems nicht vektorial in bezug auf ihre Brechungskoeffizienten, während die anderen Kristallarten bekanntlich optische Vektorialität verschiedenen Grades besitzen. Es besteht demnach einige Willkür in der Charakterisierung von Systemen entsprechend ihrer Vektorialität, da stets angegeben werden muß, welche Eigenschaften vektorial sind. Die Nichtberücksichtigung dieses Umstandes, daß je nach der Art und Anzahl der Eigenschaften von vektorialer Beschaffenheit verschiedenerlei kristallinische Gebilde und verschiedene Arten und Grade der Kristallinität oder Vektorialität unterschieden werden müssen, hat zweifellos dazu beigetragen, das Problem der Beziehungen zwischen den kristallinischen, amorphen, festen und flüssigen Zuständen der Stoffe zu verwickeln.

2. Direkter Nachweis von Kristallinität in Kolloiden.

Die bei weitem am häufigsten angewandten und leistungsfähigsten Methoden zur Erkennung kristallinischer Eigenschaften sind optischer Natur. Bei Kolloiden ist nun definitionsgemäß eine direkte, z. B. mikroskopische Feststellung

ihrer etwaigen kristallinischen Beschaffenheit ausgeschlossen. Die an Stelle der mikroskopischen tretende ultramikroskopische Betrachtung kann, da sie kein „Bild“ des Objektes liefert, ebenfalls nur in sehr beschränktem Maße herangezogen werden. (Über die Theorie der ultramikroskopischen „Sichtbarmachung“ siehe Kap. 7). Immerhin aber hat sich auch hier eine ganze Anzahl Eigentümlichkeiten ergeben, die stark für die kristallinische Beschaffenheit namentlich der dispersen Phasen von Metallsolen sprechen. Bei der Besprechung der optischen Eigenschaften kolloider Systeme wird auf diese Erscheinungen näher eingegangen werden. Wesentlich derartige und ähnliche komplizierte optische Nebenerscheinungen haben bereits Forscher wie R. Zsigmondy, H. Siedentopf, A. Cotton und H. Mouton usw. bestimmt, die kristallinische Natur zum wenigsten der Metallsole für möglich resp. in manchen Fällen sogar für wahrscheinlich zu halten.

3. Indirekter Nachweis der Kristallinität kolloider Phasen. Die Kristallinitätstheorie von P. P. von Weimarn.

Da abgesehen von ultramikroskopischen, möglicherweise im angegebenen Sinne deutbaren Ergebnissen andere direkte Methoden nicht zur Verfügung stehen, so ist man genötigt, auf indirektem Wege, durch theoretische Erwägungen und Extrapolationen Schlüsse in bezug auf die vektoriale Beschaffenheit kolloider disperser Phasen zu ziehen. Die meisten dieser Schlüsse gründen sich auf die Annahme der stetigen Änderung der Teilchengröße unter Beibehaltung der kristallinischen Beschaffenheit. Derartige Schlüsse sind in der Kolloidchemie schon frühzeitig gezogen worden, ja wenn man z. B. den „regulinischen“ Zustand eines Metalles als kristallinisch oder kryptokristallinisch ansieht, so könnte man B. J. Richter (1802) als ersten Vertreter der Ansicht bezeichnen, nach welcher suspensoide Phasen kristallinische Beschaffenheit haben. Das bei weitem überzeugendste Beweismaterial für die Ansicht, daß speziell in suspensoiden Kolloiden die disperse Phase ihre kristallinische Beschaffenheit beibehält, im Vergleich zu gröberen, z. B. direkt mikroskopisch nachweisbar kristallinischen Dispersionen, rührt von P. P. von Weimarn (l. c.) her, der sich besonders ein-

gehend mit dieser Frage beschäftigt hat. Von den zahlreichen Gründen, welche dieser Forscher für die vertretene Ansicht anführt, erscheinen die folgenden besonders schwerwiegend.

a) Von Weimarn studierte die Bildungsreaktionen einer großen Anzahl anorganischer Stoffe (Salze, Elemente usw.) und richtete seine Aufmerksamkeit besonders auf den Einfluß der Konzentration der reagierenden Medien. Es zeigte sich in durchaus allgemeiner Weise, daß die Gestalt und Dispersität des entstehenden festen Reaktionsproduktes stark, aber stetig mit der Konzentration variierte. Auf Grund von Versuchen an über 200 Stoffen konnte P. P. von Weimarn die Regel aufstellen, daß bei mittleren Konzentrationen[1]) deutliche Kristalle, deren Größe bei einem bestimmten Konzentrationswert ein Maximum erreichte, entstehen, während bei höheren und niedrigeren Konzentrationen der reagierenden Lösungen die Kristalle allmählich immer kleiner werden und bei den extremen Konzentrationswerten unter ultramikroskopische Dimensionen hinabgehen. Die bei niederen Konzentrationen entstehenden Systeme sind nun nichts anderes als suspensoide kolloide Lösungen, wie sie schon vor den systematischen Untersuchungen von P. P. von Weimarn vielfach durch Reaktionen in verdünnten Lösungen erhalten wurden. Dagegen entsprechen die bei den höchsten Konzentrationen erhaltenen Systeme den als „Gallerten und Gläsern“ bezeichneten Gebilden, die P. P. von Weimarn auch als Systeme von der Zusammensetzung Fl + F auffaßt. Die Stetigkeit, mit der die Größe der Kristalle bei steigender Verdünnung abnimmt, spricht nun dafür, daß auch die ultra- und amikroskopischen Teilchen kristallinische Beschaffenheit haben.

b) Ein weiterer Punkt, der zugunsten der kristallinischen

---

[1]) Es ist zu beachten, daß es sich um sog. relative Konzentration handelt, d. h. um die stets auf die maximale Löslichkeit der betreffenden Stoffe bezogenen Mengen. In diesem Sinne liegen bei leicht löslichen Stoffen die Konzentrationsgebiete, die den verschiedenen Niederschlagsformen entsprechen, innerhalb eines großen Gebietes molekularer oder prozentualer (absoluter) Konzentrationen. Bei schwer löslichen Stoffen ist dagegen die ganze Reihe verschiedenartiger Niederschläge in einem sehr kleinen absoluten Konzentrationsgebiete enthalten.

Beschaffenheit suspensoider Phasen spricht, ist ihre Fähigkeit, die Übersättigung von molekulardispersen Lösungen derselben Stoffe aufzuheben. Man kann im allgemeinen annehmen, daß nur solche Massen eines festen Stoffes diese Fähigkeit besitzen, welche selbst kristallinisch sind. Allerdings verlieren äußerst hoch disperse Sole, wie von Weimarn fand, diese Fähigkeit mit zunehmendem Dispersitätsgrade. Hierfür kann mit Recht die Tatsache verantwortlich gemacht werden, daß die Löslichkeit eines Stoffes abhängig ist von der spezifischen Oberfläche desselben, resp. bei weitgehender Zerteilung desselben stark ansteigt (siehe S. 89ff.). Sehr fein disperse Teilchen würden also darum die Übersättigung molekular disperser Lösungen nicht aufheben, weil diese Lösung ihnen gegenüber sich noch in ungesättigtem Zustande befindet. Auch die z. B. von Wilh. Ostwald[1]) gefundene Tatsache, daß sehr geringe und durch Verreiben mit einem indifferenten Stoff stark dispergierte Mengen etwa von Salol nicht imstande sind, überschmolzenes Salol zur Kristallisation zu bringen, obschon das Salol noch analytisch nachweisbar ist, kann in diesem Sinne aufgefaßt werden.

c) Sodann spricht für die kristallinische Natur der suspensoiden Phasen die Fähigkeit von Solen, bei längerer Berührung mit ihrem Dispersionsmittel zu mikrokristallinischen Gebilden und auch zu deutlichen Kristallen zusammenzuwachsen. So fand z. B. P. P. von Weimarn[2]), daß sich aus Silberhydrosol bei längerem Stehen deutliche Silberkristalle abscheiden. Noch viel überzeugender für die Tatsache der „direkten Kolloidkristallisation", d. h. der direkten Verschmelzung ultramikroskopischer Teilchen zu deutlichen Kristallen sind die ultramikroskopischen Beobachtungen von M. Traube-Mengarini und A. Scala[3]), von J. Amann[4]) und von L. Pelet und A. Wild[5]), die z. B. bei kolloidem Blei (resp. Bleioxydhydrat), bei kolloidem Jod und bei kolloiden Farbstoffen das Entstehen kristallinischer Bildungen durch einfaches Zusammenlegen ultra-

[1]) Wilh. Ostwald, Z. f. physik. Chem. 22, 289 (1897).

[2]) P. P. von Weimarn, Koll.-Zeitschr. 4, 317 (1908); 5, 62 (1909).

[3]) M. Traube-Mengarini und A. Scala, Koll.-Zeitschr. 6, 65 (1910).

[4]) J. Amann, Koll.-Zeitschr. 6, 235 (1910).

[5]) L. Pelet-Jolivet und A. Wild, Koll.-Zeitschr. 3, 175 (1908).

mikroskopischer Teilchen direkt beobachten konnten. Ebenso wie bei den Übersättigungserscheinungen wird man geneigt sein, auch nur von vornherein vektorialen Teilchen die Fähigkeit, zu ausgebildeten Kristallen zu wachsen, zuzuerkennen. Allerdings sei schon hier hervorgehoben, daß die kristallinische Natur dieser „Kristallelemente“ von einer ganzen Reihe von Forschern (siehe S. 73) in Abrede gestellt wird. —

Aus den genannten und ähnlichen Gründen ist zweifellos die Annahme gerechtfertigt, daß Suspensoide, also Dispersoide von einem Dispersitätsgrad $6 . 10^5$ bis $6 . 10^7$, in den meisten Fällen eine kristallinische disperse Phase besitzen. Indessen soll nicht verschwiegen werden, daß sich der ganz allgemeinen Annahme der Kristallinität aller festen dispersen Teilchen überhaupt, wie eine solche z. B. von P. P. von Weimarn verteidigt wird, doch gewisse ernste Schwierigkeiten entgegenstellen. Eine solche Schwierigkeit ist u. a. die schon oben erörterte experimentelle Unbeweisbarkeit der unter allen Umständen kristallinischen Natur aller fester Stoffe in großen Massen. Wennschon vielleicht die meisten Substanzen kristallisieren können, so ist bei vielen doch die „vektoriale Verkettung der Moleküle“ unter manchen Bedingungen eine so geringfügige oder lockere, daß man nicht mehr vektoriale Eigenschaften an den betreffenden Systemen wahrzunehmen vermag. So können zwar Eiweißkörper kristallisieren; ohne besondere Vorsichtsmaßregeln zeigen die festen Niederschläge aus Eiweißlösungen indessen bekanntlich keine Spur kristallinischer Beschaffenheit. Offenbar ist unter diesen Umständen die Annahme, daß hier die Stärke der vektorialen Verkettung gleich Null wird, bedeutend einfacher als die andere, welche etwa eine „latente“ kristallinische Beschaffenheit postuliert.

3. Abhängigkeit der kristallinischen Eigenschaften von der Korngröße.

Sodann besteht aber die nicht von der Hand zu weisende Möglichkeit, daß die allgemeine Voraussetzung, auf welcher alle diese indirekten Beweise der kristallinischen Natur kolloider Phasen beruhen, die Erhaltung nämlich der Vektorialität auch bei weitgehender Variation des Dispersitätsgrades, bei den hier in Frage kommenden hohen Dispersitätsgraden nicht mehr zutrifft. Aus dem Verhalten flüssiger Stoffe beim Erstarren ist man gezwungen anzunehmen,

daß auch festen Körpern eine positive Oberflächenspannung zukommt, wenn schon ihre Wirkungen wegen der großen innern Reibung fester Stoffe nicht deutlich zur Wirkung kommen. Die dieser Oberflächenspannung entsprechende Oberflächenenergie nimmt aber, wie weiter unten (S. 86ff.) erörtert werden wird, beträchtlich zu mit steigender spezifischer Oberfläche eines Systems, es erleiden mit andern Worten hochdisperse Teilchen einen größeren zentripetal gerichteten Druck als grob disperse. Es erscheint nun durchaus nicht ausgeschlossen, daß diese positive Oberflächenspannung bei kleinen Kriställchen eine Deformation derselben hervorruft, d. h. zunächst ihre gestaltliche Vektorialität zerstört, ihre Ecken abrundet und sie zu kugelähnlichen Gebilden umformt. Wie die Existenz der flüssigen Kristalle lehrt, braucht hierdurch z. B. die optische Vektorialität des betreffenden Teilchens nicht vernichtet zu werden. Es besteht indessen die Möglichkeit, daß bei ganz extrem hohem Dispersitätsgrade die freie Oberflächenspannung auch bei festen Teilchen derartige Werte erlangt, daß sie auch die vektoriale Verkettung der Moleküle, welche die Kristallinität herbeiführt, zerstört. In dieser Hinsicht wäre z. B. eine Untersuchung des Einflusses großer Drucke auf die optischen Eigenschaften kristallinischer Flüssigkeiten von großem Interesse. Weiterhin wäre aber auch an einen Zusammenhang zwischen Kompressibilität und Vektorialität zu denken, derart, daß leichter zusammendrückbare Stoffe schon bei geringeren Dispersitätswerten ihre Formvektorialität verlieren als weniger kompressible usw.

Von besonderer Wichtigkeit ist nun, daß dieser Einfluß der mit Wachsen der spezifischen Oberfläche zunehmenden freien Oberflächenspannung nicht nur theoretisch denkbar, sondern auch vielfach experimentell nachweisbar ist. Und zwar ist der Einfluß dieses Faktors zunächst auf die sinnfälligste Äußerung der vektorialen Natur eines Gebildes, nämlich auf die kristallinische Gestalt wiederholt festgestellt worden. Wie lange bekannt[1]), treten bei mikroskopischer Beobachtung mancher Kristallisationsvorgänge zuerst kleine kugelförmige Gebilde auf (Globuliten), die sich gestaltlich zunächst in keiner Weise als Kristalle kennzeichnen

---

[1]) Siehe z. B. Wilh. Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem. 2. Aufl. 1, 1042.

lassen. Erst nachdem diese Globuliten eine bestimmte Größe erreicht haben, beginnen sich kristallinische Formen zu entwickeln. Es entstehen Kristalle mit abgerundeten Ecken usw.[1]) Ja aus den Untersuchungen von Link, Frankenheim, Vogelsang, Behrens, Quincke, Bütschli und vielen anderen entstehen vielfach Kristalle sogar durch Zusammentreten dieser mikroskopischisotropen Globuliten zu „Margariten", Waben usw.[2]) Es wäre nun von größtem Interesse festzustellen, ob die anderen Änderungen der vektorialen Beschaffenheit dieser ersten Kristallstadien, insbesondere also ihre optischen Eigentümlichkeiten, auch erst wie die gestaltlichen eine Entwicklung durchmachen, oder ob sie von vornherein auch bei den kleinsten Globuliten schon völlig ausgebildet sind.[3])

---

[1]) Siehe z. B. die schönen Mikrophotographien von P. P. von Weimarn in Koll.-Zeitschr. 2 (1908).

[2]) Prächtige Photographien solcher Wabenstrukturen kristallinischer Stoffe sind enthalten in O. Bütschli, Untersuchungen über Strukturen, Leipzig (1898). Ferner siehe die besonders überzeugenden, vielfachen Beobachtungen bei G. Quincke, Ann. d. Physik [4] 9, 1 (1902), sowie die älteren Monographien von H. Behrens, Die Kristalliten, Kiel 1874; H. Vogelsang, Die Kristalliten, hrsgb. von F. Zirkel, Bonn 1875. Eine teilweise wörtliche Wiedergabe der ältern Ansichten bei O. Lehmann, Molekularphysik, Leipzig 1888, 1, 730 ff. Besonders sei endlich auf die wohl in jeder Beziehung einwandfreien Beobachtungen von C. Schmidt (Liebigs Ann. 53, 171, 1845) am Asaron hingewiesen, bei welchem dieser Forscher sogar eine regelmäßige Verschmelzung von je 4 Tröpfchen (oder Kugeln) beobachtete. Über vektoriale Anordnung grobdisperser Teilchen siehe R. Krulla (Zeitschr. f. physik. Ch. 66, 126 (1909). Übrigens erkennt auch Wilh. Ostwald (Lehrb. d. allg. Ch. 2. Aufl. Leipzig 1903, 1, 1040 ff.) die Möglichkeit der „diskontinuierlichen" Entwicklung von Kristallen aus ursprünglich kugelförmigen Teilchen durchaus an. Allerdings bleibt noch die Frage nach der Formart dieser „Kristallembryonen" offen (siehe S. 71 im Text).

[3]) Hierbei ist von großer Wichtigkeit zu beachten, daß z. B. die durch Momentphotographie festgestellte gestaltliche Vektorialität auch der feinsten Niederschlagsbildungen mancher festen Stoffe durchaus nicht verallgemeinert werden darf. Die Größe des Einflusses der positiven Oberflächenspannung auf die Gestalt richtet sich, wie erwähnt, auch nach der innern Reibung usw. des Partikels, und diese ist bekanntlich (man denke an die „flüssigen" Kristalle) von Fall zu Fall beträchtlich verschieden. Siehe hierzu die in folgender Anmerkung zitierte Arbeit von P. P. von Weimarn, sowie im Text S. 72.

Vielleicht könnte die mikroskopische Untersuchung durch ein analoges eingehenderes Studium der ultramikroskopischen Beugungsscheibchen erweitert werden. Würden z. B. die vektorialen Verschiedenheiten der Brechungskoeffizienten mancher Kristalle auch bei außerordentlich kleinen Dimensionen der letzteren fortbestehen, so dürften auch die Beugungsscheibchen in entsprechenden Fällen keine radial-symmetrische Beschaffenheit haben. Auch eine Untersuchung der anderen vektorialen, z. B. thermischen und elektrischen Eigenschaften feindisperser fester Teilchen wäre in diesem Zusammenhange von Wichtigkeit.

Schließlich aber sei in diesem Zusammenhang noch an die Ausführungen auf S. 50 erinnert, aus denen hervorging, daß bei steigendem Dispersitätsgrade feste Teilchen immer ähnlicher flüssigen werden, und umgekehrt, wie u. a. auch von P. P. von Weimarn (l. c.) angenommen wird. Es erscheint also theoretisch sehr möglich, daß eine Entwicklung der Kristalle auch in dem Sinne erfolgen kann, daß die „Kristallembryonen" zunächst flüssiger Natur sind und erst bei Vergrößerung, entweder durch „kontinuierliche" Anlagerung molekulardisperser Teilchen oder durch diskontinuierliches Zusammenfügen submolekularer Phasen, eine feste Konsistenz bekommen. Tatsächlich geht aus den Untersuchungen der S. 73 genannten Forscher das wirkliche Vorhandensein eines solchen Vorganges überreichlich hervor, und Wilh. Ostwald (l. c. S. 1041) sagt sogar nach Besprechung des analogen Bildungsmodus von Kristallen aus Schmelzen: „Ebenso scheint die Ausscheidung des Unlöslichen aus Flüssigkeiten zunächst immer[1]) in Tropfenform, also im Zustande einer überkalteten Flüssigkeit[1]) stattzufinden." Würde man den Dispersitätsgrad eines solchen Systems in einem solchen oder, richtiger, in einem noch etwas früheren Augenblick fixieren, so würde man hochdisperse, darunter auch kolloide Systeme mit flüssiger Phase erhalten. Es würde m. a. W. zu Anfang der Kristallisation jedenfalls die gestaltliche Vektorialität fehlen. Ob eine optische Vektorialität bereits in diesem Zustande auftritt, bleibt noch zu untersuchen. Schließlich läßt sich vermuten, daß auch diese Form-

[1]) Von mir gesperrt. Wo. O. — Übrigens wird diese Anschauung sogar in ganz extremer Form auch von G. Quincke (Ann. d. Physik, 9, 10, usw.) vertreten.

artentwicklung der Kristalle stark variieren wird mit der Natur des kristallisierenden Stoffes.

Wie ersichtlich, kann die Frage, ob die Kristallinität, d. h. die volle Vektorialität disperser, insbesondere fester Teilchen auch bei sehr hohen Dispersitätsgraden bestehen bleibt, noch keineswegs mit völliger Sicherheit und Allgemeinheit beantwortet werden.[1])

4. Kristallinität der Emulsoide. Was die kristallinischen oder vektorialen Eigenschaften der Emulsoide anbetrifft, so kann man entsprechend der verhältnismäßig geringen Zahl kristallinischer Flüssigkeiten, die zurzeit bekannt sind, erwarten, nur in seltenen Fällen kristallinische emulsoide Phasen zu finden. In der Tat ist zwar eine Anzahl grober Emulsionen mit kristallinischer disperser Phase[2]), nicht jedoch ein eindeutiges Beispiel eines kristallinischen Emulsoids bekannt. Dies hängt z. T damit zusammen, daß wegen des geringen Brechungsunterschiedes nur in seltenen Fällen eine optische Differenzierung der dispersen Teilphasen und damit eine Untersuchung der letzteren in bezug auf ihre vektorialen Eigenschaften möglich ist. Es ist selbstverständlich nicht ausgeschlossen, daß spätere Forschungen die Existenz von Dispersoiden mit emulsoider kristallinischer Phase erweisen, und es ist in diesem Zusammenhang besonders an das Verhalten kristallinischer Flüssigkeit in unmittelbarster Nähe ihres „Klärungspunktes" zu denken (siehe z. B. die in den folg. Anm. zitierte Literatur).

Ferner muß im Auge behalten werden, daß man speziell bei Flüssigkeiten alle Abstufungen oder Grade vektorialer Beschaf-

---

[1]) P. P. von Weimarn meint nun allerdings in einer neueren Arbeit (Koll.-Zeitschr. 6, 32 [1910]), daß erst bei Teilchengrößen von weniger als 5 $\mu\mu$ speziell bei schwerlöslichen und -schmelzbaren festen Stoffen ein Einfluß des Dispersitätsgrades auf die Form fester Teilchen wirksam werden könnte. Die Begründung dieses Schlusses erfolgt „von rein kinetischem Gesichtspunkte aus" auf Grund molekularkinetischer Anschauungen über den verschiedenen „Orientierungsgrad" der Moleküle in der Masse und der Oberflächenschicht eines Kriställchens. Der Verfasser muß gestehen, daß für ihn diese Begründung jeder überzeugenden Beweiskraft entbehrt.

[2]) Siehe die zahlreichen Beispiele in O. Lehmann, Flüssige Kristalle usw. Leipzig (1906).

fenheit nachweisen kann.[1]) Nicht nur finden sich unter den flüssigen Kristallen und kristallinischen Flüssigkeiten Beispiele von sehr verschieden stark ausgesprochenen vektorialen gestaltlichen, optischen usw. Eigenschaften, sondern es wurde von O. Lehmann auch gezeigt, daß eine Fülle verschiedener äußerer Faktoren Art und Grad der Vektorialität beeinflussen kann. Derartige Einflüsse sind Zug- und Druckwirkungen, „Adsorptionskraft" fester Körper, magnetische Einflüsse, Änderungen der Temperatur, des Lösungsmittels, Einflüsse von Zusätzen usw. Schließlich sei darauf hingewiesen, daß Flüssigkeiten existieren, welche überhaupt erst unter dem Einfluß starker äußerer Wirkungen vektoriale Eigenschaften erhalten. So wiesen A. Cotton und H. Mouton[2]) nach, daß einige hochmolekulare flüssige organische Stoffe in einem starken magnetischen Felde doppelbrechend wurden. Von vielen typischen Emulsoiden[3]), wie z. B. konzentrierteren Gelatinelösungen (Gallerten), ist ein entsprechendes Verhalten unter dem Einflusse namentlich von Druck- und Zugwirkungen längst bekannt. Auch diejenigen Bestandteile der lebenden Substanz, welche kontraktile Funktionen auszuüben haben, zeigen bekanntlich sämtlich Doppelbrechung.[4]) In diesen Fällen handelt es sich also um eine Vektorialität, die dem betreffenden Gebilde nur zeitweilig oder nur unter dem Einflusse vorübergehender intensiverer Einwirkungen oder endlich auch nur durch Einlagerung submikroskopischer anisotroper Partikel[5]) eigentümlich ist.[6]) Diese Gebilde würden also den geringsten Grad von Vektorialität sowohl in bezug auf Intensität als auch auf die

[1]) Man vergleiche z. B. den übersichtlichen Vortrag von O. Lehmann, Flüssige Kristalle und die Theorien des Lebens. Leipzig (1906) 29ff.

[2]) A. Cotton und H. Mouton, Compt. rend. 141, 317, 349 usw. (1905).

[3]) Siehe z. B. die zahlreichen von G. Quincke untersuchten Fälle in Drudes Annalen d. Physik 7, 9, 10, 11, 12, 13, 25 (1902—4).

[4]) Eine übersichtliche neuere Darstellung dieser Verhältnisse findet sich bei W. Engelmann, Ber. Berl. Akad. d. Wiss. 1906, 694.

[5]) H. Ambronn, Ber. d. D. Botan. Ges. 6, 229 (1888); 7, 111 (1889); Koll.-Zeitschr. 6, 222 (1910).

[6]) Näheres über Doppelbrechung bei Emulsoiden findet sich im Kapitel über „Optische Eigenschaften koll. Syst." des vorl. Buches.

Zahl vektorialer Eigenschaften besitzen. Es erscheint daher einigermaßen willkürlich, ob man solche Systeme mit „künstlicher“ Vektorialität mit O. Lehmann[1]) und P. P. von Weimarn[2]) als flüssig-kristallinische bezeichnen will oder nicht.

[1]) O. Lehmann, Verh. d. D. physik. Ges. **10**, 321 (1908); **10**, 406 (1908).

[2]) P. P. von Weimarn, Koll.-Zeitschr. **3**, 166 (1908).

Drittes Kapitel.

Allgemeine Energetik der Dispersoide.

§ 13. Die Oberflächenenergien.

1. Die für Dispersoide charakteristischen Energiearten.

Nach der in den vorhergehenden Abschnitten gegebenen allgemeinen und topographischen Kennzeichnung dispersoider Systeme überhaupt sowie kolloider Systeme im speziellen, erscheint es von Interesse, festzustellen, welche Energiearten in besonders ausgeprägtem Maße in dispersoiden Systemen auftreten. Wie alle physischen Gebilde zeigen auch Dispersoide Erscheinungen, die auf Änderungen der Wärme, der strahlenden, elektrischen, chemischen usw. Energien zurückzuführen sind. Offenbar aber lassen sich Klassen physischer Systeme charakterisieren nach einer oder der andern Energieart, welche ganz besonders häufig sowie in besonders ausgeprägtem Maße an einer bestimmten Gruppe von Gebilden zu beobachten ist. So werden die Gase zweifellos durch ihr volumenergetisches Verhalten am besten charakterisiert, während andererseits für verdünnte Salzlösungen die elektrischen Erscheinungen besonders wesentlich erscheinen. In der Tat ergibt sich nun unmittelbar aus der allgemeinen Definition der Dispersoide, welche Energiearten in besonders großem Maßstabe bei diesen Gebilden in Erscheinung treten. Als das wesentlichste Charakteristikum dispersoider Systeme wurde oben die außerordentlich große Oberflächenentwicklung derselben bezeichnet; die absolute Oberflächengröße ist nun aber direkt ein Maß der Kapazitätsfaktoren der sogenannten Oberflächenenergien. Man kann daher mit beträchtlicher Wahrscheinlichkeit erwarten, daß gerade die Eigenschaften dieser Energiearten und solcher, welche im engen Zusammenhange mit ihnen stehen, eine große Rolle in dispersoiden Systemen spielen müssen. Namentlich gilt dies für alle Änderungen

des dispersoiden Zustandes, die mit Vergrößerung oder Verkleinerung des Dispersitätsgrades verbunden sind; denn offenbar muß definitionsgemäß jede Änderung der Oberflächengröße als das Resultat von freien Oberflächenenergien oder von Kompensationen derselben durch andere Energien angesehen werden. Es sei hervorgehoben, daß schon frühzeitig und lange vor der eingehenden experimentellen und theoretischen Begründung der dispersoiden Auffassung der Kolloide Wilh. Ostwald auf die voraussichtlich große Bedeutung der Oberflächenenergien für die Theorie der Kolloiderscheinungen hingewiesen hat.

2. Oberflächenenergie erster Art.

Die gewöhnlich in Betracht gezogene Oberflächenenergie setzt sich aus der absoluten Oberfläche als Kapazitätsfaktor und einer Oberflächenspannung als Intensitätsfaktor zusammen, die beim Vorhandensein von freier Energie die Oberfläche zu verkleinern bestrebt ist. Aus Gründen, die im folgenden Abschnitte erörtert werden, wollen wir diese Energie als Oberflächenenergie erster Art und ihren Intensitätsfaktor als positive Oberflächenspannung bezeichnen. Die wichtigsten Eigenschaften dieser Energieart sind die folgenden:

Wird Oberflächenenergie erster Art auf irgendeine Weise freigemacht, so verwandelt sich dieselbe unter Verkleinerung der Oberfläche in andre Energiearten, speziell in Wärme. Führt man umgekehrt in ein System, welches zur Entwicklung von freier Oberflächenenergie erster Art fähig ist, Wärme ein, so verringert sich die Oberflächenspannung desselben. Die Abnahme der Oberflächenspannung erfolgt dabei in erster Annäherung direkt proportional der Temperatur. Stellt man eine elektrische Oberfläche dadurch her, daß man zwei Phasen von verschiedener elektrischer Ladung so in Berührung miteinander bringt, daß die Potentialdifferenz sich nicht ausgleicht, so verringert sich die Oberflächenspannung in der betreffenden Oberfläche. Weiterhin variiert der Wert der Oberflächenspannung weitgehend mit der chemischen Natur der sich berührenden Phasen. Allgemeinere Gesetzmäßigkeiten zwischen der Größe der Oberflächenspannung und der chemischen Natur der Phasen haben sich bisher noch nicht ergeben. Durch molekulardisperse, aber auch durch kolloide Verteilung

einer Phase in einem Dispersionsmittel kann die Oberflächenspannung des letzteren sowohl erhöht als auch erniedrigt werden. (Näheres speziell über die letzteren Beziehungen siehe § 24.) Bei der Gesamtoberflächenspannung von Dispersoiden ist zu beachten, daß sich der Wert der Spannung als abhängig von dem Alter erweist, das die betreffende Oberfläche hat. Erniedrigt die disperse Phase die Oberflächenspannung des Dispersionsmittels, so nimmt der Spannungswert ab mit dem Alter der Oberfläche. Erhöht dagegen die disperse Phase die Oberflächenspannung des Dispersionsmittels, so treten im allgemeinen keine oder doch nur geringfügige Änderungen der Oberflächenspannung auf. Man bezeichnet den nach längerer Zeit erreichten Endwert einer Oberflächenspannung als statische Oberflächenspannung im Gegensatz zu der an möglichst jungen Oberflächen zu beobachtenden dynamischen. Auf die Ursachen dieser zeitlichen Änderungen wird weiter unten eingegangen werden (siehe das Kap. über „Adsorption" im III. Teile des Buches). Weitere Einzelheiten sowie die mannigfachen Meßmethoden der positiven Oberflächenspannung und der ihr zugeordneten Oberflächenenergie erster Art müssen in den Lehrbüchern der Physik und physikalischen Chemie eingesehen werden.[1])

3. Oberflächenenergie zweiter Art.

Man kann nun aus Gründen, deren eingehende Erörterung hier unterbleiben muß, die Möglichkeit der Existenz noch einer Oberflächenenergie zweiter Art in Erwägung ziehen. So existiert bekanntlich neben der für Gase charakteristischen Volumenergie, welche sich durch Vergrößerung des Volums in andere Energiearten verwandelt, eine zweite Volumenergie, die insofern der Oberflächenenergie erster Art vollkommen analog ist, als auch sie sich durch Verkleinerung des Volums in andere Energiearten umsetzt. Der Intensitätsfaktor dieser weniger bekannten Volumenergieart ist der sogenannte „Binnendruck", dessen Wert bei Flüssigkeiten auf mehrere tausend Atmosphären geschätzt werden kann. Ganz analog kann man nun vermuten, daß auch

[1]) Eine neuere und teilweise sehr eingehende Darstellung speziell der Beziehungen zwischen positiver Oberflächenspannung und andern physikalischen und chemischen Faktoren findet man bei H. Freundlich, Kapillarchemie, Leipzig, 1909.

eine Oberflächenenergie existiert, die das Bestreben hat, unter Vergrößerung der Oberfläche sich in andre Energieformen zu verwandeln. Der Intensitätsfaktor dieser Oberflächenenergie könnte als expansive oder negative Oberflächenspannung bezeichnet werden. Es fragt sich nun, ob in der Tat Beweismaterial für die Existenz dieser zweiten Oberflächenenergie vorliegt, respektive ob sich Erscheinungen finden, die sich mit begrifflichem Gewinn unter die Eigenschaften und Wirkungen einer derartig bestimmten Oberflächenenergie zweiter Art zusammenfassen lassen.[1])

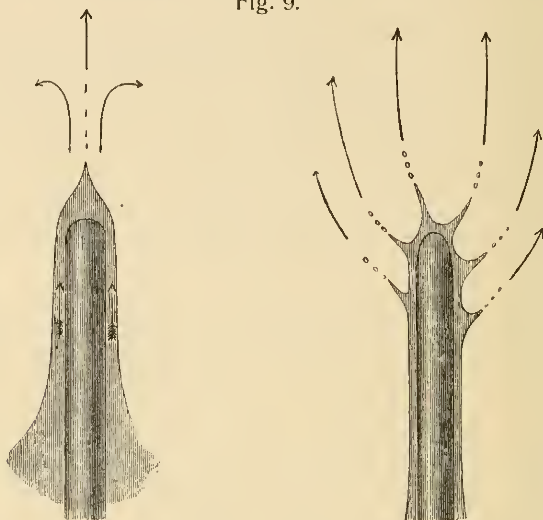
In der Tat existieren nun einige Vorgänge, welche nur unter der Annahme einer Oberflächenenergie zweiter Art resp. einer expansiven Oberflächenspannung ihre Erklärung finden können. Dies sind die Oberflächenvergrößerungen, welche in streng zweiphasigen Systemen stattfinden.

Die einfachsten und durchsichtigsten Erscheinungen von expansiver Oberflächenspannung beobachtet man bei der Elek-

[1]) In der Literatur finden sich an mehreren Stellen (bei Maxwell, Mensbrugghe, Wilh. Ostwald, Fuchs, van t'Hoff-Donnan, M. Heidenhain, J. Perrin, L. Michaelis, F. Haber usw.) Erörterungen über die Möglichkeit der Existenz und die eventuellen Wirkungen des Intensitätsfaktors dieser Energieart, der expansiven Oberflächenspannung. Seit Anfang 1905 hat nun der Verfasser teils ohne Kenntnis der Arbeiten der genannten Autoren, teils vor dem Erscheinen derselben, sich mit dem Begriff der Oberflächenenergie zweiter Art beschäftigt. Da die Resultate dieser gedanklichen Untersuchung zu einigermaßen überraschenden und weittragenden Konsequenzen führten, hat der Verfasser es nicht gewagt, das bereits im Sommer 1905 zum dritten Male umgearbeitete Manuskript einer Schrift „Untersuchungen zur Theorie der Oberflächen- und Volumenenergien" zu veröffentlichen. Seit der genannten Zeit ist das Manuskript wieder mehrmals einer Umarbeitung und Erweiterung, und dementsprechend sein Inhalt einer wiederholten eingehenden Prüfung unterzogen worden. Durch das immer häufigere Auftreten ähnlicher Anschauungen sowie durch das ermunternde Urteil wissenschaftlicher Freunde hat der Verfasser doch den Mut bekommen, diese, wenn auch noch keineswegs beendeten Untersuchungen zu veröffentlichen, und er hofft, daß ihm die endgültige Fertigstellung des unter dem Namen „Die energetische Atomistik. Untersuchungen zur Theorie der Oberflächen- und Volumenergien. Verlag Theodor Steinkopff, Dresden" angekündigten Buches in absehbarer Zeit gelingen wird. — In dieser Schrift sind weitere Einzelheiten über die Eigenschaften der Oberflächenenergie zweiter Art und über ihre Rolle in dispersoiden Systemen einzusehen.

trisierung von kleineren Flüssigkeitsvolumina, z. B. von Tropfen, Strahlen usw. Es sind dies die seit langem bekannten Vorgänge des „elektrischen Herzens", des „elektrischen Springbrunnens" usw.[1]). Beistehende Fig. 9 (nach O. Lehmann, l. c.) zeigt z. B. die „disruptive" Oberflächenvergrößerung von flüssigem (geschmolzenen) Schwefel gegen Terpentin bei elektrischer Beladung, links bei schwacher, rechts bei stärkerer Beladung. Man sieht, wie der, die stabförmige Elektrode umgebende, flüssige Schwefel an der Elektrodenspitze sich zunächst zu einer kegel-

Fig. 9.



Oberflächenvergrößerung von geschmolzenem Schwefel gegen Terpentinöl durch elektrische Beladung (nach O. Lehmann). Links bei schwacher, rechts bei stärkerer Beladung.

förmigen Spitze auszieht (schon dies ist bereits eine Oberflächenvergrößerung) und dann in einzelne Tröpfchen zerfällt. Bei starker Beladung entstehen gleichzeitig mehrere „Entladungsspitzen" mit denselben Eigenschaften. Denkt man sich die Elektrode vertikal gestellt, so tritt bei extremer Beladung und besonders leichter Beweglichkeit der Flüssigkeit die Er-

[1]) Siehe über derartige Erscheinungen O. Lehmann, Molekularphysik, Leipzig 1888, 1, S. 824ff.; H. Freundlich, Kapillarchemie, Leipzig, 1909, S. 212, 255, 260ff. Mit der von letzterem Autor gegebenen, von der obigen wesentlich abweichenden Theorie kann der Verf. sich allerdings nicht einverstanden erklären (siehe Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 7, 142ff. (1910).

scheinung des „elektrischen Springbrunnens" auf (Fig. siehe bei O. Lehmann, l. c.). Dem „elektrischen Herzen" entsprechen die Gestaltveränderungen, welche bei kleinen Beladungen von Flüssigkeitsvolumina (siehe die Elektrodenspitze in der linken Figur) auftreten.

Aber auch bei Berührung fester Phasen mit flüssigen sind derartige Oberflächenvergrößerungen sogar ohne Mitwirkung elektrischer Energie beobachtet worden. Von den hier in Frage kommenden Untersuchungen seien speziell die neueren von M. Traube-Mengarini und A. Scala[1]) sowie von J. Amann[2]) angeführt. Diese Autoren konnten mikro- und ultramikroskopisch sehen, wie ein grob disperses Teilchen etwa von metallischem Blei oder von Jod in geeigneten Flüssigkeiten in kleinere aber nicht amikroskopische (molekulardisperse) Partikel zerfiel. Auch hier ist übrigens von J. J. Kossonogow[3]) ein die Oberflächenvergrößerung fördernder Einfluß elektrischer Beladung gefunden worden und eine weitere hierher gehörige sehr charakteristische Oberflächenvergrößerung einer „festen" Phase ist die sog. „Formation" oder Bleischwammbildung von Bleiplatten (z. B. Akkumulatorenplatten) bei geeignetem Stromdurchgang (siehe hierzu S. 85, 101).

Handelt es sich schließlich um komplexe Dispersoide, so bleiben die angeführten Erscheinungen der expansiven Oberflächenvergrößerung prinzipiell zwar dieselben, doch werden sie durch die gleichzeitig auftretenden Konzentrationsverschiebungen und eventuell noch durch chemische Nebenwirkungen verwickelt. Derartige Erscheinungen finden sich bei Berührung z. B. von Ölsäuren mit alkalischen Lösungen, von Cholesterin usw. mit reinen Lösungsmitteln usw. Die hierbei auftretenden sog. „Myelinformen" werden später (Teil III „Die Entstehung koll. Systeme") besprochen werden.

Erinnert man sich endlich, daß sowohl theoretisch als auch experimentell vollkommen stetige Übergänge zwischen

---

[1]) M. Traube-Mengarini und A. Scala, Koll.-Zeitschr. 6, 65 (1910).

[2]) J. Amann, Koll.-Zeitschr. 6, 235 (1910). Weitere Beispiele im Abschnitte über „direkte kolloide Auflösung" siehe Teil III.

[3]) J. J. Kossonogow, Koll.-Zeitschr. 7, 129 (1910); daselbst Angabe früherer Publikationen.

grob dispersen, kolloiden und molekulardispersen Systemen vorhanden sind, so ergibt sich als letzte und vielleicht wichtigste Konsequenz, daß auch die Vorgänge der molekularen oder „echten Lösung" als derartige freiwillige, außerordentlich weitgehende Oberflächenvergrößerungen in zweiphasigen Systemen anzusehen sind.[1])

Bezüglich des auffallenden Umstandes, daß bei der expan-

---

[1]) Auch in modernsten Lehrbüchern der Physik wird zuweilen als einzige physikalische Bedingung für das Eintreten eines Lösungsvorganges das Nullwerden der positiven Oberflächenspannung angegeben. Damit ist indessen für die Charakteristik des Lösungsvorganges so gut wie nichts ausgesagt, da die Feststellung des Nichtvorhandenseins eines Energiepotentials offenbar keinen Aufschluß darüber gibt, woher die zur Auflösung nötige Arbeit stammt. — Auf die experimentelle Möglichkeit von freiwilligen Oberflächenvergrößerungen in zweiphasigen Systemen muß darum besonderer Wert gelegt werden, weil in dreiphasigen Gebilden bekanntlich auch Oberflächenvergrößerungen auf Grund dreier positiver Oberflächenspannungen stattfinden können (Ausbreiten von Öl auf Wasser). — Bezüglich der Auffassung, daß der Lösungsvorgang ein „chemischer" sei, bei welchem Verbindungen von Lösungsmittel und Gelöstem in unbestimmten Verhältnissen gebildet werden, sei hier nur bemerkt, daß diese Annahme, selbst wenn sie sich widerspruchslos durchführen ließe, offenbar nicht die außerordentliche Oberflächenvergrößerung charakterisiert, die beim Lösen zweier Phasen stattfindet. Diese Oberflächenvergrößerung ist aber per definitionem ein physikalischer Vorgang, welcher wie alle physikalischen Erscheinungen unter anderem auch von den chemischen Eigenschaften der beiden Phasen, ebenso aber von ihren elektrischen, thermischen usw. Eigentümlichkeiten abhängt, wobei die genannten Energiearten besonders den Umfang der Oberflächenvergrößerung beeinflussen. Im Besondern vermag keine chemische Auffassung des Lösungsvorganges, welche sie auch sei, darüber Auskunft zu geben, warum z. B. ein bestimmter fester Stoff (etwa Tannin) sich in einem Lösungsmittel (Wasser) kolloid, in einem andern (Alkohol) dagegen molekulardispers löst usw. Sieht man also als Charakteristikum sowohl der kolloiden als auch der molekulardispersen Lösung die weitgehende „Zerteilung" des Gelösten an, so ist jeder Lösungsvorgang physikalischer Natur. Von einer „chemischen" Lösung könnte man (mit dem angegebenen Vorbehalte) nur dann sprechen, wenn auf Grund der im Texte erörterten Beziehungen zwischen Oberflächenenergie zweiter Art und z. B. auch chemischer Energie, ausschließlich oder vorwiegend durch Umwandlung von letzterer freie Oberflächenenergie zweiter Art entsteht. Ein derartiger Fall ist z. B. das Auflösen von Metallen in Säuren. (Näheres siehe die S. 81 angezeigte Schrift des Verfassers.)

siven Oberflächenvergrößerung von festen Phasen in der Regel sofort losgetrennte, einzelne Teilchen gebildet werden (mit Ausnahme der Bleischwammbildung), während bei Flüssigkeiten vielfach auch stetige Oberflächenvergrößerungen zu beobachten sind, sowie weiteres über die Bedingungen molekularer Zerteilung siehe im folgenden S. 93ff.

4. Beziehungen der Oberflächenenergie zweiter Art zu andern Energiearten.

Da der Begriff der expansiven Oberflächenenergie, wie erwähnt, nicht zu den bekannten und geläufigen physikalischen Begriffen gehört, so erscheint es notwendig, kurz auf die Beziehungen derselben zu andern physikalischen und chemischen Faktoren einzugehen. Man kann theoretisch eine große Anzahl der Eigenschaften dieser Oberflächenenergie zweiter Art voraussagen, und zwar auf Grund der Analogie der beiden Volumenergien, die sich in den meisten Beziehungen reziprok zueinander verhalten. So nimmt die positive Oberflächenspannung in der Regel ab mit zunehmender Temperatur; umgekehrt sollte die expansive Oberflächenspannung bei steigender Temperatur zunehmen. Dieser Forderung entspricht die allgemeine Zunahme der Löslichkeit mit der Temperatur. Ferner zerteilt sich Blei in destilliertem Wasser freiwillig kolloid schon bei Zimmertemperatur, Silber und Platin dagegen merklich erst beim Kochen (M. Traube-Mengarini und A. Scala, l. c.). Weiterhin nimmt die positive Oberflächenspannung ab, falls eine Potentialdifferenz an der Oberfläche hergestellt wird; die negative Oberflächenspannung sollte unter diesen Umständen zunehmen. In der Tat tritt dies ein, wie im vorhergehenden Abschnitt bereits an mehreren Beispielen gezeigt wurde. Ganz allgemein[1]) kann man auf elektrischem Wege derartige Oberflächenvergrößerungen, z. B. die Zerteilung von nicht dispersen Phasen zu Kolloiden, in sehr mannigfaltiger und teilweise außerordentlich demonstrativer Weise eintreten lassen (elektrische Kolloidsynthese; siehe das Kap. über Herstellung kolloider Lösungen). Wie erwähnt lassen sich nur wenige stöchiometrische Beziehungen zwischen den Oberflächenspannungswerten verschiedener Stoffe aufstellen. Eine ähnliche große Mannigfaltigkeit sollte daher auch für die

[1]) Siehe hierzu Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 7, 132 (1910).

Werte der expansiven Oberflächenspannung bestehen. Dieser Forderung entspricht das weitgehende Fehlen von stöchiometrischen Gesetzmäßigkeiten für die kolloide wie molekulardisperse Löslichkeit der Stoffe usw.

Diese Bemerkungen mögen genügen, um die Angemessenheit der Annahme einer Oberflächenenergie zweiter Art mit den geschilderten Eigenschaften zu demonstrieren. Im speziellen Teile des vorliegenden Buches wird dementsprechend an mehreren Stellen von dem Begriff dieser Energieart Gebrauch gemacht werden.

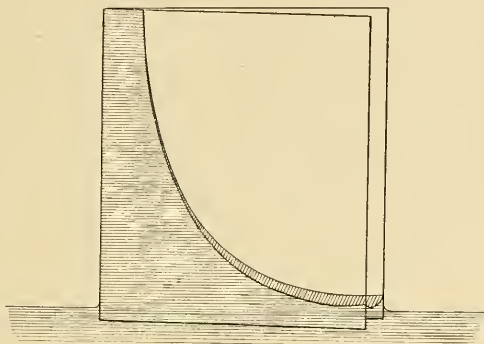
§ 14. Abhängigkeit der Oberflächenenergien von der spezifischen Oberfläche.

1. Allgemeines. Neben den angedeuteten Beziehungen zwischen den Oberflächenenergien und anderen Energiearten existiert nun ein für die Charakteristik der Dispersoide außerordentlich wichtiger Zusammenhang zwischen den Oberflächenenergien und der Gestalt der Phasen, an deren Grenzflächen sich diese Energien finden. Ziehen wir zunächst die Oberflächenenergie erster Art in Betracht, so treten bekanntlich ihre augenfälligsten Wirkungen in solchen Systemen auf, deren Oberflächen entweder stark gekrümmt sind oder, bei ebener Begrenzung, nur ein relativ kleines Volum umschließen. Beispiele für den Einfluß stark gekrümmter Oberflächen sind die sogenannten Kapillarerscheinungen im strengen Sinne des Worts. Den Einfluß des zweiten Faktors demonstriert z. B. die Beziehung zwischen der Steighöhe von Flüssigkeiten innerhalb zweier Glasplatten, von denen zwei Kanten sich unter einem sehr kleinen Winkel berühren, und der Schichtdicke der Flüssigkeit und des darüber befindlichen Gasraumes (siehe Fig. 10). Je geringer die Schichtdicke ist, um so deutlicher werden die Kapillarerscheinungen, d. h. um so höher steigt die Flüssigkeit empor. Der gemeinsame Ausdruck für den Einfluß sowohl der Krümmung als auch der Schichtdicke und auf die Größe des Effektes der Oberflächenenergie erster Art findet sich in der Beziehung zwischen Oberflächenenergie und spezifischer Oberfläche der Phasen, deren Grenzfläche in Frage kommt. Sowohl Gebilde mit allseitiger starker Krümmung als auch solche von geringer Schicht-

dicke[1]) besitzen offenbar verhältnismäßig mehr absolute Oberfläche als gleichgroße Volumina von wenig gekrümmter Begrenzungsfläche oder großer Schichtdicke usw. Durch Entwicklung der absoluten Oberfläche oder Vermehrung der spezifischen Oberfläche findet also eine Konzentrationserhöhung der Oberflächenenergie in einem gegebenen Volum statt.

Wenden wir dieses Ergebnis auf typische Dispersoide an, so erweist sich, daß ein gegebenes Volum der dispersen Phase absolut genommen mehr Oberflächenenergie enthält als ein nicht disperses gleichgroßes Volum desselben Stoffes. Aber auch für den gesamten Energieinhalt eines einzelnen Teilchens er-

Fig. 10.



Kapillare Steighöhe und spezifische Oberfläche.

gibt sich eine relative Zunahme des ihm eigentümlichen Betrages an Oberflächenenergie. Denn es muß beachtet werden, daß mit der Zerteilung die Kapazitätsfaktoren anderer Energien, z. B. das Volum und die Masse, absolut weit stärker abnehmen als die Oberfläche. Während bei einmaliger dezimaler Zerteilung eines Würfels (siehe Tab. 1, S. 30) das Volum und die Masse auf $^1/_{1000}$ sinkt, wird die Oberfläche eines Teilwürfels nur um $^1/_{100}$ kleiner. Je größer der Dispersitätsgrad ist, um so mehr „enthält" die disperse Phase Oberfläche. Ja, bei Dispersoiden, in welchen die disperse Phase so fein zerteilt ist, daß der Durchmesser der einzelnen Teilchen nur das Doppelte der molekularen Wirkungssphäre beträgt, kön-

[1]) Schließlich auch solche, bei denen zwei Dimensionen sehr klein werden (Fäden usw.).

nen wir sagen, daß die disperse Phase nur „aus Oberfläche besteht". Die hierdurch hervorgerufene Verschiebung des Mischungsverhältnisses der verschiedenen Energiearten der dispersen Teilchen zugunsten der in den Oberflächen befindlichen Energien muß offenbar von wesentlichem Einfluß auf den Charakter dieser Systeme sein.

Man kann sich das Wachstum der Oberflächenenergien bei zunehmender Verteilung und die ungleich große Rolle, welche sie bei Gebilden von großer spezifischer Oberfläche spielen, noch auf folgende Weise klarmachen.[1]) Bezeichnen wir die „Innenenergie", d. h. die gesamte Energie eines Gebildes mit Ausschluß der Oberflächenenergie, mit I, die Oberflächenenergie des Gebildes mit O, so wird die Gesamtenergie des Gebildes dargestellt durch $I + O$. Die unter dem Namen „Innenenergie" zusammengefaßten Energiemengen (z. B. kinetische, chemische usw.) sind proportional dem Volum v, die Oberflächenenergien dagegen proportional der Oberfläche o, d. h. es ist $I = iv$ und $O = go$, wobei i die Innenenergie der Volumeinheit und g die Oberflächenspannung ist. Die Gesamtenergie eines gegebenen Gebildes ist also $I = iv + go$. Betrachtet man nun die Gesamtenergie der Volumeinheit, also $\frac{I}{v} = I_v$, d. h. dividiert man die ganze Gleichung durch v, so ergibt sich $I_v = i + \frac{o}{v} \cdot g$. Ist $\frac{o}{v}$ klein, hat man also Volumina mit kleiner spezifischer Oberfläche, so ist auch das additive Glied klein und daher zu vernachlässigen. Dies ist bei den meisten bisher untersuchten physikalisch-chemischen Reaktionen der Fall, bei denen man sich nur für den Anteil i der Gesamtenergie interessiert. Hält man aber z. B. v konstant und vergrößert o, wie man dies z. B. bei der Zerteilung eines gegebenen Würfels tut, so kann das additive Glied ganz gewaltig wachsen. Ist die Zerteilung sehr groß, so kann der dem Volum proportionale Anteil i der Gesamtenergie völlig verschwinden im Vergleich zu dem Werte des zweiten Gliedes, das bei $v = o$ ja unendlich groß wird. In diesem Falle wird die Gesamtenergie des Gebildes praktisch völlig aus Oberflächen-

---

[1]) Wilh. Ostwald, Grundr. d. allg. Chem. 4. Aufl. Leipzig 1909, S. 531. Die oben gegebene Darstellung wurde etwas modifiziert.

energie bestehen und alle seine Wandlungen durch letztere charakterisiert werden.[1])

2. Oberflächenenergie erster Art und spezifische Oberfläche.

Auf Beispiele über die Beziehungen zwischen Oberflächenenergie erster Art und spezifischer Oberfläche ist bereits zu Anfang des vorigen Abschnittes hingewiesen worden. Hier sei noch erwähnt, daß z. B. die kapillare Steighöhe einer Flüssigkeit zunimmt umgekehrt proportional dem Durchmesser der Röhre; oder daß das Produkt aus Steighöhe und Röhrendurchmesser also konstant ist. Dies bedeutet, daß bei Halbierung des Durchmessers einer Kapillare die Steighöhe der Flüssigkeit das Doppelte, bei dezimaler Zerteilung das Zehnfache erreicht. Setzt man weiterhin die Oberflächenenergie eines Würfels von 1 cm Seitenlänge gleich 1, so beträgt die Oberflächenenergie desselben Würfels bei kolloider Zerteilung (d. h. bis zu Würfelchen von der Kantenlänge 10 $\mu\mu$) schon eine Million Einheiten, wobei vorausgesetzt wird, daß die Oberflächenspannung denselben Wert beibehält.

3. Oberflächenenergie zweiter Art und spezifische Oberfläche.

Was die Abhängigkeit der Oberflächenenergie zweiter Art von der spezifischen Oberfläche der Phasen anbetrifft, so folgt schon aus der Tatsache, daß auch diese Energieart die absolute Oberfläche als Kapazitätsfaktor enthält, mit Notwendigkeit die Annahme, daß auch ihre Wirkungen mit wachsender Krümmung, abnehmender Schichtdicke oder endlich zunehmender Dispersität sich steigern müssen. Es fragt sich nun, ob auch für diese Wirkungen experimentelle Belege vorhanden sind. In der Tat existieren solche in dem sog. Einfluß der Korngröße auf die Löslichkeit fester Stoffe. Bekanntlich ist durch Wilh. Ostwald[2]), G. Hulett[3]) u. a. gezeigt worden, daß Stoffe in dispersem z. B. fein verriebenem Zustande ganz beträchtlich löslicher sind als in grob disperser

---

[1]) Bezüglich der interessanten Folgerungen, welche diese Überlegung in molekulartheoretischer Beziehung haben, siehe S. 120 des Buches, sowie ausführlicher die angekündigte Schrift des Verfassers.

[2]) Wilh. Ostwald, Z. f. physik. Chem. 34, 496 (1900).

[3]) G. Hulett, Z. f. physik. Chem. 37, 385 (1901); siehe auch Hulett u. Allen, Journ. Am. Chem. Soc. 24, 667 (1902).

Form. So fand Hulett, daß Quecksilberoxyd in möglichst fein zerriebenem Zustande mehr als dreimal so löslich in Wasser war als in groben Stücken. Die durch Leitfähigkeitsmessungen bestimmte Löslichkeit betrug nämlich bei maximal zerriebenem Pulver 0.694 Millimol (150 mg im Liter) unter normalen Umständen dagegen 0.231 Millimol (50 mg im Liter). Eine ganz besonders interessante hierher gehörige Versuchsreihe wurde schon von Stas im Jahre 1872 über die Löslichkeit des Chlorsilbers[1]) in verschiedenen „Niederschlagsformen" angestellt. Stas fand nämlich, daß je nach den Herstellungsbedingungen das Silberchlorid „1. gelatineux — 2. caséeux, floconneux — 3. pulvérulent — 4. grenu, écailleux, cristallin, fondu" erhalten werden konnte, und daß diese Modifikationen, deren Dispersitätsgrad zweifellos in der angegebenen Reihenfolge abnimmt, die folgenden Löslichkeiten besaßen:

I. Flockiges	Silberchlorid	0.014 g	pro Liter	bei	20°
II. Pulveriges	„	0.006 g	„	„	17°
III. Körniges	„	>0.0001 g	„	„	15°
„	„	0.03 g	„	„	100°

Das körnige Präparat mußte bei 100° gemessen werden, da seine Löslichkeit (wie bekannt) bei Zimmertemperatur analytisch nicht bestimmbar ist. Eine Messung der Löslichkeit des „gelatinösen" Chlorids endlich konnte wegen der Unmöglichkeit es in diesem Zustande von der Flüssigkeit zu trennen (es ist außerdem instabil) nicht vorgenommen werden.

Ein noch älteres hierhergehöriges Beispiel ist von Tho. Graham[2]) gegeben worden. Dieser fand, daß Kieselsäuregallerten verschiedener Konzentration auch eine verschiedene (maximale) molekulare Löslichkeit besaßen. So lösten sich bei einer Gallerte von 1% in 10000 Teilen Wasser nur 2 Teile Kieselsäure molekulardispers, bei einer Gallerte von 5% nur 1 Teil in demselben Volum, bei noch konzentrierteren Gallerten noch weniger. Nun ist aber die Kieselsäure ein typisches Emulsoid, m. a. W. bezüglich ihres Dispersitätsgrades konzentrationsvariabel (siehe auch das Kap. über „Gelatinierung" in Teil III). Konzentriertere Gallerten werden

---

[1]) Siehe K. Drucker, Koll.-Zeitschr. 4, 216 (1909).

[2]) Tho. Graham, Journ. Chem. Soc. 1864; siehe auch Collected Papers, S. 618.

also vermutlich weniger dispers sein als verdünnte, und infolgedessen werden letztere eine größere molekulardisperse Löslichkeit haben als erstere. —

Gemäß der oben skizzierten Auffassung des Lösungsvorganges als einer außerordentlichen Oberflächenvergrößerung infolge des Vorhandenseins von freier expansiver Oberflächenenergie ergeben sich diese Einflüsse als das Resultat der absoluten Vermehrung der Oberflächenenergie zweiter Art durch Vergrößerung der spezifischen Oberfläche. In der Tat erscheint diese Beziehung durchaus plausibel, wenn man sich überlegt, daß die „künstliche“ Zertrümmerung eines Stoffes vor seiner Auflösung bereits eine Oberflächenarbeit bedeutet, die bei der weiteren Oberflächenvergrößerung durch „Auflösung“ gespart wird.

Es existiert übrigens eine sehr interessante Beobachtung, welche in scheinbarem Widerspruch zu dem angegebenen Wachstum der Oberflächenenergie zweiter Art mit dem Dispersitätsgrad steht. Nach den übereinstimmenden Angaben von R. Zsigmondy[1]), J. Donau[2]) und The Svedberg[3]) wird kolloides Gold nicht oder nur sehr schwierig von Quecksilber amalgamiert. Zur Analyse dieser Beobachtung ist zu sagen, daß es sich zunächst hier nur um eine Frage der Lösungsgeschwindigkeit, nicht der maximalen Löslichkeit handelt. Sodann ist aber dieser Fall insofern nicht zu vergleichen mit den obengenannten, als es sich hier um Lösungsvorgänge in Dreiphasen- statt Zweiphasensystemen handelt, und fernerhin darum nicht, weil bei der Amalgamierung von kolloidem Gold die für den Lösungsvorgang zu allererst notwendige Vorbedingung, die Berührung der beiden fraglichen Phasen, zunächst noch nicht vorhanden ist. Diese muß erst durch Schütteln usw. geschaffen werden, und vermutlich wird sie stark behindert durch die bereits oben erwähnte, in der Folge noch häufig zu besprechende Tatsache, daß sich Oberflächen spez. großer Krümmung mit einer „Flüssigkeitshaut“ von besondern Eigenschaften wie höherer Zähigkeit usw. umgeben, die erst durchbrochen werden muß, ehe eine unmittelbare Berührung und Lösung erfolgen kann (siehe hierzu S. 106ff.).

---

1) R. Zsigmondy, Liebigs Ann. 301, 37 (1899).
2) J. Donau, Monatshefte f. Chem. 26, 525 (1905).
3) The Svedberg, Koll.-Zeitschr. 5, 323 (1909).

4. Abhängigkeit der Oberflächenspannungen von der spezifischen Oberfläche.

Neben diesem Einfluß der spezifischen Oberfläche auf die absoluten und relativen Mengen der Oberflächenenergien ist noch eine weitere Beziehung zwischen Gestalt und Oberflächenenergien vorhanden, die beim Vergleich von gleichgroßen, aber sonst verschieden beschaffenen Oberflächen zum Vorschein kommt. Diese Beziehung beruht auf der theoretisch wie experimentell gestützten Tatsache, daß die unmittelbaren Wirkungen der Oberflächenenergien sich bis zu einer gewissen Tiefe zu beiden Seiten der mathematischen Berührungsfläche hinab erstrecken.

Betrachten wir gekrümmte Flächen, so ergibt sich, daß diese Wirkungen der Oberflächenenergien in die Tiefe je nach der konvexen oder konkaven Form sowie je nach der in Betracht gezogenen Phase sich gegenseitig abschwächen oder verstärken werden. Untersuchen wir z. B. eine Fläche mit positiver Oberflächenspannung, die konvex zu der einen Phase gekrümmt ist, so werden die Tiefenwirkungen sich in bezug auf die „konvexe“ Phase gegenseitig verstärken, in bezug auf die „konkave“ Phase dagegen abschwächen. Da diese Tiefenwirkungen entweder als Folgen der Oberflächenenergien oder umgekehrt die letzteren als die resultierenden Wirkungen der Änderungen der Beschaffenheit einer Phase bei Berührung mit einer anderen aufgefaßt werden müssen, so werden umgekehrt die gegenseitigen Verstärkungen oder Abschwächungen der Tiefenwirkungen auch die Oberflächenenergien und speziell ihre Intensitätsfaktoren, die Spannungen, beeinflussen. Falls die durch Krümmung einer Oberfläche gleichzeitig und in entgegengesetztem Sinne hervorgerufenen Verstärkungen und Abschwächungen der Tiefenwirkungen sich nicht einander aufheben, können also die Oberflächenspannungen je nach der Krümmung in ein und derselben Oberfläche verschiedene Werte annehmen.

Ganz besondere Verhältnisse treten ein, wenn die Krümmung so groß, die Teilchen so klein sind oder eine der Phasen eine so geringe Schichtdicke hat, daß die Schichten, in denen sich noch die Wirkungen der Oberflächenenergien zeigen, sich nahe kommen oder berühren. Wie sowohl auf verschiedenen molekulartheoretischen Wegen[1]) als auch auf thermodynamischer

[1]) Siehe z. B. Lord Rayleigh, Phil. Mag. (5) 30, 475 (1890).

Grundlage gezeigt werden kann[1]), ändern sich unter diesen Bedingungen die Intensitätsfaktoren der Oberflächenenergien in beträchtlichem Maße. Wichtig ist, daß die Veränderlichkeit zunächst der positiven Oberflächenspannung bei sehr kleinen Dimensionen auch experimentell z. B. durch die Untersuchungen von Reynold und Rücker[2]) an Seifenhäutchen erwiesen worden ist. Was den experimentellen Nachweis der Veränderlichkeit der negativen Oberflächenspannung bei sehr kleinen Dimensionen anbelangt, so ist bisher keine direkte Methode zur Messung dieser Spannung unter den genannten Umständen bekannt. Für eine indirekte Feststellung des Wertes der expansiven Oberflächenspannung bei sehr kleinen Dimensionen wären offenbar Molekulardispersoide oder noch besser Iondispersoide in Betrachtung zu ziehen. Man könnte speziell an die Eigenschaften sehr verdünnter resp. weitgehend ionisierter Elektrolytlösungen denken, und die Eigentümlichkeiten, die sich bei sehr großen Verdünnungen bezüglich der Leitfähigkeit, aber auch der inneren Reibung (negative Reibung) ergeben, mit entsprechenden Variationen der negativen Oberflächenspannung in Zusammenhang bringen.

§ 15. Wechselwirkungen zwischen beiden Oberflächenenergien. Theorie der Dispersion und Kondensation.

1. Allgemeines. Man ist gewöhnt, bei der Erörterung von Oberflächenspannungserscheinungen in der Regel nur an kontinuierliche Variationen der Oberflächengröße, an stetige Verkleinerungen oder Vergrößerungen zu denken. Zwar führt man natürlich auch z. B. die Verschmelzung von Flüssigkeitstropfen bei genügend enger Berührung zurück auf die Wirkungen dieser Spannung, doch sind die letzteren Vorgänge viel weniger eindeutig und erschöpfend allein durch den

[1]) W. Gibbs, Thermodynamische Studien (Leipzig 1892), 274; van der Waals und Kohnstamm, Lehrb. d. Thermodynamik I (Leipzig 1908), 207ff.

[2]) Reynold und Rücker, Phil. Trans. Roy. Soc. London (2) 171, 447 (1881); 174, 645 (1883); 177, 627 (1886); 184, 505 (1893). Siehe auch P. Drude, Ann. d. Physik (3) 43, 158 (1891); Johannott, Phil. Mag. (5) 47, 501 (1899); (6) 11, 746 (1906); Schütt, Ann. d. Physik (4) 13, 712 (1904) usw.; ferner A. Pockels, Nature 43, 437 (1891); Lord Rayleigh, Phil. Mag. (5) 48, 331 (1899).

genannten Faktor erklärbar als z. B. die Kontraktionen einer Seifenlamelle, da bekanntlich die Bedingungen für die „enge Berührung" der Tröpfchen sehr variabler und komplizierter Natur sind (s.w. u. S. 106). Eine analoge, zum wenigsten gedankliche Schwierigkeit ergibt sich z. B. bei der Umwandlung einer stetigen Oberflächenvergrößerung in eine Tröpfchenbildung, und man kann ganz allgemein das Problem aufstellen, unter welchen Umständen eine kontinuierliche Oberflächenvariation in eine diskontinuierliche übergeht. Wie ersichtlich ist diese Frage von besonderer Bedeutung für die Dynamik disperser und speziell kolloider Systeme, da die letzteren entweder aus nicht oder wenig dispersen entstehen oder aber sich aus maximal dispersen (z. B. molekularen) Gebilden kondensieren.

2. Diskontinuierliche Oberflächenvergrößerung.

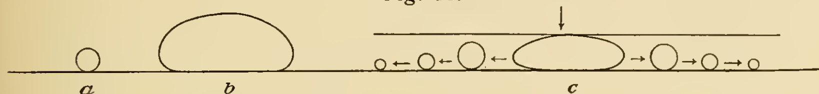
Vielleicht den einfachsten Fall einer stetigen Oberflächenvergrößerung haben wir vor uns, wenn wir die Gestalt eines nicht benetzenden Flüssigkeitstropfens (z. B. Quecksilber) wechselnder Größe auf einer festen Unterlage (etwa einer Glasplatte) betrachten (siehe Fig. 11). Je kleiner der Tropfen, je größer also seine relative (spezifische) Oberfläche ist, um so mehr behält er seine vollkommene Kugelgestalt bei. Größere Tropfen platten sich durch ihre eigene Schwere ab, d. h. vergrößern freiwillig ihre absolute Oberfläche, da ihre Minimalfläche ja ebenfalls die Kugelform wäre. Versucht man das Volum des Tropfens auf der Platte durch Zugabe neuer Flüssigkeit noch größer zu machen, so wird der Tropfen immer flacher, bis er bei einem von Fall zu Fall verschiedenen Maximalvolum sich in mehrere Einzeltropfen trennt. So gelingt es z. B. bei einem mit gewöhnlichen Materialien angestellten Versuche nicht auf einer (unbegrenzten) Glas- oder noch besser Porzellanfläche einen zusammenhängenden Tropfen resp. eine kontinuierliche Schicht von mehr als ca. 25 ccm Quecksilber auszubreiten[1]). (Ganz analog ist die bekannte Erfahrung, daß auch z. B. die zylindrische Deformation

---

[1]) Hiermit ist natürlich nicht gesagt, daß man mit andern Methoden und speziell bei Verwendung extrem gereinigter Materialien nicht noch sehr viel dünnere kontinuierliche Quecksilberschichten herstellen könnte.

eines gegebenen Flüssigkeitsvolums einen gewissen maximalen Wert nicht überschreiten kann, ohne daß der Flüssigkeitsfaden zerreißt. Man denke an die Schwierigkeiten, die bei der Herstellung und kontinuierlichen Deformation von feinen Quecksilberfäden für thermometrische Zwecke zu überwinden sind.) Man kann nun das Auftreten der Zerteilung einfacher erreichen, wenn man in obigem Beispiel dem Quecksilbertropfen „künstlich", d. h. durch Energieeinführung von außen bei konstantem Volum eine größere absolute (und spezifische) Oberfläche erteilt, indem man ihn, wie in Fig. 11 c dargestellt, durch eine andere Platte drückt. Durch diese, offenbar völlig analog der Selbstdeformation durch die Schwere wirkende Oberflächenvergrößerung erzielt man bei bestimmter Schichtdicke unfehlbar eine Dispersion des Tropfens in zunächst häufig unregelmäßige, der verschiedenen Beschaffenheit der Glasoberfläche entsprechende Teilvolumina, die um so mehr der Kugelform nahekommen, je kleiner sie sind.

Fig. 11.



Selbstdeformation von Flüssigkeitstropfen auf ebener Unterlage.

Man erhält ganz analoge Erscheinungen, wenn man z. B. einen Tropfen ranzigen Öls sich in sehr verdünntem Alkali „freiwillig" deformieren und schließlich „emulgieren" läßt, oder wenn man einen Cholesterinkristall bei ca. 40° in eine Lösung gallensaurer Salze[1]) bringt. Nachdem die stetige Deformation unter Oberflächenvergrößerung eine gewisse Grenze erreicht hat, wird sie diskontinuierlich und der als „Dispersion" bezeichnete Vorgang beginnt. Sehr deutlich ist dieser Zusammenhang auch bei der elektrischen Dispersion von Flüssigkeiten zu beobachten. Man betrachte von diesem Gesichtspunkte aus Fig. 9 auf S. 82, bei welcher unter kleiner elektrischer Ladung resp. in den Gebieten eines kleineren elektrischen Feldes nur eine Deformation mit Oberflächenvergrößerung stattfindet, während bei stärkerer Ladung oder im Gebiete der größten Konzentration der Kraftlinien die Deformation dis-

[1]) H. Schade, Koll. Beihefte 1, 377 (1910).

kontinuierlich wird. Daß auch bei der direkten oder „freiwilligen“ kolloiden und molekularen Dispersion vor der hochdispersen Erteilung kontinuierliche Oberflächenvergrößerungen stattfinden können, zeigt z. B. das Auftreten der sog. „Lösungsfiguren und -formen“[1]).

Man erkennt auch leicht, daß die Dispersion z. B. eines Flüssigkeitstropfens bei künstlicher Deformation um so leichter eintritt, je größer seine positive Oberflächenspannung gegen das Medium ist, in dem er sich befindet. Auf ein und derselben Glas- oder Porzellanplatte kann man einen Wasser- und noch mehr einen Äthertropfen zu sehr viel dünnern kontinuierlichen Schichten ausbreiten als einen Quecksilbertropfen. Die entsprechenden Oberflächenspannungen sind Äther 16.5 (bei 20°), Wasser 70.6 (bei 20°), Quecksilber 436 (bei 15°). Hier kommt allerdings der Faktor der verschiedenen „Benetzbarkeit“ in Frage, der zwar, worauf hier nicht eingegangen werden kann, ebenfalls eine oberflächenenergetische Erscheinung ist, der aber zum mindesten die Deutung der Vorgänge weniger einfach gestaltet (siehe auch weiter unten). Etwas einfacher, und namentlich in experimenteller Hinsicht handlicher ist die Prüfung dieser Beziehung zwischen dem Auftreten diskontinuierlicher Oberflächenvergrößerung und positiver Oberflächenspannung durch Deformation von Flüssigkeiten mittels Ausfließens durch eine Kapillarspitze (siehe Fig. 12 auf S. 97). Während man durch eine solche von geeigneter Weite Äther und Wasser in einem feinen aber wenigstens anfangs kontinuierlichen Strahl ausfließen lassen kann (a), tritt z. B. Quecksilber durch dieselbe Öffnung in Tröpfchen zerteilt hindurch (b) usw.

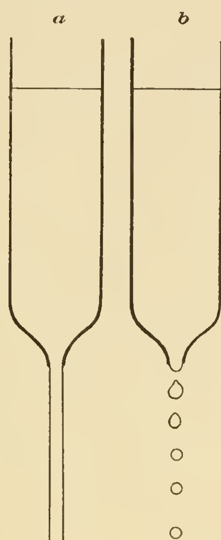
Ferner sei darauf hingewiesen, daß alle Dispersionserscheinungen, so weit bekannt, stets mit Bewegungen der entstehenden dispersen Teilchen verknüpft sind. Diese räumlichen Versetzungen disperser Teilchen bei ihrem Entstehen oder die „Dispersionsbewegungen“ sind begrifflich offenbar von dem eigentlichen Dispersionsvorgang, der Oberflächenvergrößerung, zu trennen und als sekundäre Umwandlungserscheinungen der die Dispersion bewirkenden Energien zu betrachten.

[1]) Siehe z. B. die ältere Zusammenfassung in O. Lehmann, Molekularphysik, Leipzig 1888, 1, S. 481 ff.; daselbst auch Abbildungen einschlägiger Fälle.

Über den engeren Zusammenhang z. B. der Intensität dieser Bewegungen mit den dispergierenden Kräften lassen sich zurzeit allerdings nur Vermutungen anstellen, da anscheinend keinerlei genauere Untersuchungen über diese Beziehungen vorliegen.

Es ist noch von Interesse, sich zu überlegen, was aus einem eventuellen Überschuß freier Oberflächenenergie zweiter Art wird, wenn ein vorhandener großer Betrag von Oberflächenenergie erster Art ihre Umwandlung durch Oberflächen-

Fig. 12.



Erscheinungen beim Ausfluß von Flüssigkeiten, a) bei kleiner, b) bei großer Oberflächenspannung.

vergrößerung verhindert. Es erscheint plausibel, in diesem Falle eine Rückwirkung dieser Energie auf die Beschaffenheit speziell des flüssigen Dispersionsmittels anzunehmen, derart, daß sich die Spannung in einen Druck verwandelt, der auf die Oberflächenschicht des Dispersionsmittels einwirkt (siehe § 16, S. 112). Daß diese Vorstellungen richtig sind, lehrt die bekannte Tatsache, daß die Grenzschichten einer Flüssigkeit gegenüber einer anderen spez. von ihr benetzten Phase ganz besondere Eigenschaften zeigen, die zu der Bezeichnung und dem Begriff eines „Flüssigkeitshäutchens" geführt haben. Auf diese, also ebenfalls sekundär bei der Dispersion entstehenden Flüs-

sigkeitshäutchen wird im vorliegenden Buche des öfteren zurückzukommen sein (siehe z. B. S. 106 und das Kapitel über Adsorptionserscheinungen).

3. Theorie der Dispersion. Die begriffliche Extraktion dieser Erscheinungen mit Hilfe des Begriffes der Oberflächenenergien ist nun folgende. Wie erwähnt, sollen im vorliegenden Buche alle Oberflächenvergrößerungen als Äußerungen der Oberflächenenergie zweiter Art betrachtet werden, da die hierzu verwandte Arbeit sich aus dem Produkte einer Spannung und der Oberflächengröße zusammensetzt, mithin den definitionsmäßigen Charakter einer Oberflächenarbeit hat. In diesem Sinne sind Oberflächenvergrößerungen infolge von Schwerkraftdeformation, Druck, Pressung usw. mit andern Worten alle Prozeduren des Zerdrückens, Zerstoßens, Mahlens usw. Äußerungen dieser Oberflächenenergie zweiter Art, die sich voneinander nur durch die Verschiedenartigkeit der Energiequellen unterscheiden, durch deren Umwandlung sie entsteht. Es ist bereits des öfteren erwähnt worden, daß nicht nur mechanische Energien, sondern z. B. auch elektrische Energie und Wärme sich in Oberflächenenergie zweiter Art transformieren und damit, durch diesen Transformator hindurch, Oberflächenvergrößerungen hervorrufen können. Da letztere Erscheinungen qualitativ bestehen bleiben unbeschadet der Variationen der Ausgangsenergien, so müssen sie als die charakterisierenden Vorgänge angesehen werden.

Betrachtet man nun irgendeine einfachere Wirkung dieser Oberflächenenergie zweiter Art, z. B. die Selbstdeformation eines Tropfens infolge seiner Schwere, in bezug auch auf eine mögliche Variation der Oberflächenenergie erster Art, so ergibt sich das wichtige Resultat, daß bei der Verminderung der freien Oberflächenenergie zweiter Art, die sich eben durch die Oberflächenvergrößerung in andere Energien umwandelt, der Betrag der Oberflächenenergie erster Art des Gebildes zunimmt. Denn letztere Energiemenge ist bei Konstanz des Intensitätsfaktors der Spannung bekanntlich proportional der absoluten Oberfläche. Ist die Spannung konstant — und dies ist bei den zunächst in Frage kommenden nicht oder grob dispersen Systemen bestimmt der Fall —, so wächst der Betrag von Oberflächenenergie erster Art des Systems in dem-

selben Maße, in dem der Betrag der andern Oberflächenenergie abnimmt. Dies gilt zunächst für stetige Oberflächenvergrößerungen z. B. eines Flüssigkeitstropfens. Es liegt nun kein Grund vor, anzunehmen, daß die Zunahme der Oberflächenenergie erster Art stets, d. h. bei allen Deformationsgrößen gleich groß ist der Abnahme der expansiven Oberflächenenergie. Vielmehr zeigt die Erfahrung (siehe die obigen Beispiele), daß bei bestimmten Oberflächenvergrößerungen die Oberflächenenergie erster Art eine stärkere Zunahme erfährt, als die Abnahme der Oberflächenenergie zweiter Art beträgt. In dem Augenblicke nämlich, in dem die kontraktive Oberflächenenergie im Überschusse auftritt, ist das gegebene Volum nicht mehr oberflächenbeständig. Das Gleichgewicht zwischen beiden Energien, das sich bei geringer Deformation „dynamisch" verschoben hat, wird gestört sowie der Betrag der entstehenden Oberflächenenergie erster Art die Abnahme der expansiven Oberflächenenergie überkompensiert. Das Gleichgewicht tritt erst dann wieder ein, wenn der freigewordene Betrag kontraktiver Oberflächenenergie sich transformiert hat (vermutlich meist in Wärme), was entsprechend der Charakteristik dieser Energie nur durch Oberflächenverkleinerung bewerkstelligt werden kann. Da nun die vorhandene expansive Spannung eine Oberflächenverkleinerung des ganzen Volums ausschließt, so kann diese Verkleinerungstendenz der kontraktiven Spannung einzig und allein durch Zerteilung des Volums befriedigt werden. Denn nur in diesem Falle, bei Zerteilung des Volums in mehrere kleine können beide Forderungen gleichzeitig erfüllt werden: Einmal eine Zunahme der absoluten Oberfläche als Forderung der expansiven Spannung, und andrerseits eine Abnahme der absoluten Oberfläche als Forderung der kontraktiven Spannung. Die Zerteilung ist die einzig mögliche Lösung dieser entgegengesetzten Wechselwirkungen beider Oberflächenenergien, oder anders ausgedrückt, diese Wechselwirkungen führen zwangsläufig auf eine Zerteilung hin.

Die Umwandlung kontinuierlicher Oberflächenvergrößerung in diskontinuierliche, m. a. W. die Dispersion wird energetisch also gekennzeichnet durch das Freiwerden positiver Oberflächenenergie bei übermäßiger Entwicklung von absoluter Oberfläche im Ge-

folge der Wirkungen der expansiven Oberflächenenergie.[1])

4. Folgerungen aus der energetischen Dispersionstheorie. Ist die vorgetragene Auffassung der Dispersionserscheinungen richtig, so muß eine Anzahl von Folgerungen aus ihr durch die Erfahrung belegt werden können.

Eine der wichtigsten dieser Folgerungen ist die, daß die Dispersion, wenn man von etwaigen Überschreitungserscheinungen absieht, bei bestimmten Deformationsgrößen plötzlich eintreten muß. Dies ist eine Folgerung der Anschauung, gemäß welcher die diskontinuierliche Oberflächenvergrößerung einem Schnittpunkte zweier Energieänderungen entspricht. Man kann derartige „kritische" Punkte, bei welchen die Dispersion einsetzt, besonders ausgesprochen dann erwarten, wenn man den expansiven Oberflächenvorgang durch Umwandlung anderer Energien in Oberflächenenergie zweiter Art vollzieht, da in diesem Falle eine feinere Regulierung als bei freiwilliger Oberflächenvergrößerung möglich ist. In der Tat sind nun derartige kritische Punkte beobachtet worden, und zwar besonders deutlich bei der elektrischen Dispersion, wie sie für Flüssigkeiten bereits auf S. 82 und Fig. 6 behandelt wurden, für feste Phasen weiter unten, bei der Besprechung der Methoden der elektrischen Kolloidsynthese noch ausführlicher zu besprechen sein werden. So existiert bei allen elektrischen „Zerstäubungsverfahren", so weit bekannt[2]), eine sog. „kritische" Zersetzungsspannung, bei welcher die Dispersion der vorher nicht dispersen Elektroden plötzlich anfängt merklich zu werden.

Des Weiteren muß der kritische Punkt, falls obige Auffassung richtig ist, variieren mit der Größe der positiven Oberflächenspannung resp. der freien Oberflächenenergie erster Art des zu dispergierenden Stoffes. Und zwar wird eine um so größere Menge Oberflächenenergie zweiter Art verbraucht

---

[1]) Eine mathematische Formulierung der oberflächenenergetischen Dispersionsbedingungen wird in der angekündigten Schrift des Verf. gegeben werden.

[2]) Siehe Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 7, 132 (1910).

resp. zur Umwandlung z. B. aus elektrischer Energie in das System eingeführt werden müssen, je größer die positive Oberflächenspannung des zu zerteilenden Gebildes ist. Dieser Folgerung entspricht nun die Tatsache, daß kontinuierliche, nicht so schnell zu dispersen Systemen führende Oberflächenvergrößerungen viel leichter und häufiger bei Flüssigkeiten beobachtet werden als bei festen Körpern, welch letztere in der Regel erst bei Zufuhr größerer Energiemengen ihre Oberfläche vergrößern, dann aber sehr häufig sofort disperse Systeme ergeben. Nur bei festen Körpern von der Beschaffenheit des Bleies gelangen, wie bereits erwähnt, auch erheblichere kontinuierliche Oberflächenvergrößerungen zur Beobachtung. Die Erklärung für diesen interessanten Unterschied liegt aber darin, daß man bekanntlich festen Phasen, wie aus der Zunahme der positiven Spannung beim Abkühlen eines geschmolzenen Körpers hervorgeht, eine größere positive Oberflächenspannung zuschreiben muß als flüssigen. Auch das mittlere Verhalten von Stoffen wie Blei schließt sich dieser Anschauung unmittelbar an.

Diese letztere Beziehung führt, falls man die dispergierenden Wirkungen konstanter Mengen Oberflächenenergie zweiter Art auf Stoffe mit verschiedener positiver Oberflächenspannung untersucht, zu dem Resultat, daß der Dispersitätsgrad des Systems um so größer sein wird, je größer die positive Oberflächenspannung des zu zerteilenden Stoffes ist. Hieran schließt sich die Frage, unter welchen Umständen man bei ein und demselben Stoffe einen möglichst hohen Dispersitätsgrad erzielen kann. Die Antwort auf diese Frage ist nicht die, daß ein möglichst großer Betrag von freier Oberflächenenergie zweiter Art vorhanden sein muß. Wäre dies der Fall, so müßte der Dispersitätsgrad eines Dispersoids proportional sein seiner Löslichkeit. Dies ist aber, wie bekannt, keineswegs der Fall. Vielmehr ist zur Erreichung eines maximalen Dispersitätsgrades gleichzeitig notwendig, daß auch die freie Oberflächenenergie erster Art, sei es durch ihren an und für sich hohen Wert wie bei festen Körpern, oder sei es durch besonders starke Zunahme infolge der Oberflächenvergrößerung, ein Maximum erreicht. Molekulardisperse Systeme entstehen also dann, wenn zwischen Lösungsmittel und Lösungskörper beide Oberflächenenergien das physikalisch

mögliche Maximum erreicht haben. Auf die Folgerungen, welche diese oberflächenenergetische Charakteristik der „Moleküle" für unsere allgemeine Auffassung von der Struktur der Materie hat, kann in vorliegendem Buche nur hingewiesen werden (siehe auch weiter unten S. 120).

Zum Schlusse dieser Ausführungen sei darauf hingewiesen, daß F. G. Donnan[1]), eine Idee von J. H. van't Hoff verfolgend, ebenfalls unter Verwendung des Begriffes der „negativen" Oberflächenspannung zu einer Kapillartheorie der kolloiden Auflösung gelangt. Dieser Autor geht aus von der oben (S. 92) erwähnten Tatsache, daß bei sehr dünnen Schichten die Oberflächenspannung eines Teilchens nicht mehr unabhängig von der Schichtdicke ist. Und zwar folgert er auf Grund von theoretischen Überlegungen, die auf Gauß zurückgehen, daß — innerhalb dieser kritischen Schichtdicke — Schichten größerer Dicke die Tendenz haben werden, sich bei Berührung mit derselben Phase in Masse auszudehnen und zu verdünnen, während umgekehrt dünnere Schichten die Tendenz haben werden, sich zusammenzuziehen und zu verdicken. Aus den entgegengesetzten Wirkungen dieser beiden Faktoren ergibt sich ein Gleichgewicht, das dem stabilen „kritischen Korn" entspricht. — Es ist nicht schwer zu sehen, daß diese sehr interessante Theorie[2]) grundsätzlich abweicht von der oben gegebenen dadurch, daß der Wirkungsbereich der expansiven Oberflächenspannung nur innerhalb der „kritischen Schichtdicke" oder „der molekularen Wirkungssphären" angenommen wird, im Gegensatz zu obiger Auffassung, nach welcher ebenso gut wie die positive Spannung bei grobdispersen Gebilden völlig unabhängig von der Schichtdicke existiert und wirksam ist, auch die expansive Oberflächenspannung makroskopisch beobachtet werden kann. Weiterhin ist Donnan durch diesen engeren Rahmen gezwungen, einen qualitativen Unterschied zwischen der molekular- und

---

[1]) F. G. Donnan, Z. f. physik. Chem. 37, 735 (1901); 46, 197 (1903).

[2]) Es ist noch zu bemerken, daß F. G. Donnan in seiner ersten Abhandlung (1901) eine mehr kinetische Ableitung der kolloiden Auflösung gab, derart, daß der Dispersionszustand als das Resultat zweier entgegengesetzter, sich an der Oberfläche abspielender „Molekularströme" aufgefaßt wurde. Auch diese Vorgänge spielen sich nur innerhalb der „molekularen Wirkungssphären" ab.

kolloiddispersen Auflösung anzunehmen, was nach der hier vorgeschlagenen durchaus unnötig ist.[1]) Sodann besteht natürlich für die Erläuterung der Vorgänge der Oberflächenvergrößerung bis zur Erreichung der molekularen Wirkungssphären im Sinne der Donnanschen Auffassung eine große gedankliche Schwierigkeit: „Es ist schwer, sich eine genaue Vorstellung davon zu machen, was wirklich geschehen wird. Wahrscheinlich verteilt sich der feste Stoff in O (dem Lösungsmittel) hinein in außerordentlich dünnen Schichten oder sehr dünnen und unendlich verzweigten Fäden. — Es ist zu beachten, daß das feste Kolloid nicht in einem explosionsartigen Zustande ist; denn die Zertrümmerung betrifft nur die dünnen Oberflächenschichten, so daß der Vorgang der „Lösung" des Kolloids nicht notwendig rasch sein wird usw." (Donnan, l. c. 1901, S. 738.) Die auf S. 80ff. besprochenen kontinuierlichen makro- wie mikro- und ultramikroskopischen Oberflächenvergrößerungen in zweiphasigen Systemen zeigen, daß die energetische Betrachtung diese Lücke sehr wohl auszufüllen vermag.

5. Diskontinuierliche Oberflächenverkleinerung.

Bei der Betrachtung von diskontinuierlichen Oberflächenverkleinerungen hat man besonders sein Augenmerk darauf zu richten, daß nicht die Verkleinerungen der einzelnen Teilchen eines Dispersoids in Frage kommen, sondern eine Oberflächenabnahme der Summe aller einzelnen Teilchen gegen das Dispersionsmittel. Diese Gesamtoberflächenverkleinerung vollzieht sich in der Regel durch Aneinanderlegen oder Verschmelzen der Einzelteilchen, hat also für die nachher zu beobachtenden Einzelteilchen deren Vergrößerung zur Folge. Es ist wichtig, zu beachten, daß eine solche Gesamtoberflächenverkleinerung nicht unbedingt nur durch Kondensation (Agglutination, Agglomeration, Verschmelzung usw.) stattfinden muß. Geringfügigere Oberflächenreduktionen können auch dadurch eintreten, daß ursprünglich z. B. langgestreckte oder mit ebenen Flächen begrenzte Teilchen infolge irgendwelcher Umstände ihre Gestalt der Kugelform nähern. Tendenzen zu derartigen innerhalb des dispersen Zustandes stetigen Oberflächenverkleinerungen müssen z. B. bei Abkühlung von Dispersoiden

[1]) Bezüglich des von Donnan erwähnten „Sättigungspunktes" bei Kolloiden siehe S. 168ff.

auftreten. Denn da die positive Oberflächenspannung zwischen zwei (homogenen) Phasen, soweit bekannt, stets zunimmt bei sinkender Temperatur, so werden hier unregelmäßig gestaltete Teilchen ein größeres Bestreben zur „Abrundung“ zeigen als bei höheren Temperaturen (siehe auch das Kapitel über „Innere Zustandsänderungen“ im vorliegenden Buche). Es ist indessen zu betonen, daß derartige „innere“ Oberflächenverkleinerungen voraussichtlich meist nur kleine Beträge erreichen werden.

Der erstgenannte, unter „Kondensation“ zusammengefaßte Typus der Oberflächenverkleinerung ist nun für die Eigenschaften disperser und spez. kolloider Systeme unverhältnismäßig wichtiger. Bei grob dispersen Systemen zeigt er sich beim Verschmelzen emulgierter Tröpfchen, beim Zusammenballen etwa mikroskopischer Niederschläge usw. In kolloiden Systemen läßt er sich vielfach ultramikroskopisch beobachten als Zusammenlagern von Ultramikronen zu kleinen Kriställchen oder zu andern, nicht äußerlich kristallinischen Gebilden. Bei molekulardispersen Systemen schließlich treten die als „Kristallisation“ bezeichneten, zuweilen erst über besondere Zwischenstufen führenden (siehe S. 73) Vorgänge auf. Veranlaßt werden nun solche Kondensationen, allgemein gesprochen, ebenfalls durch alle die Mittel, die zur Oberflächendispersion führen, nur in der Regel bei andern Intensitäten, Konzentrationen usw. als bei letzteren Vorgängen. Während in manchen Fällen Zufuhr elektrischer Energie dispergierende Wirkung hat, sind umgekehrt gerade bei Kolloiden sehr ausgesprochene und mannigfaltige Kondensationserscheinungen durch Entladung der dispersen Phase bekannt. Indessen existieren bei geeigneten Versuchsbedingungen und bestimmten Potentialen auch kondensierende Wirkungen elektrischer Beladung, wie aus der Wiedervereinigung von elektrisierten Tröpfchen unter gewissen Umständen hervorgeht.[1]) Ähnlich wirken Temperaturvariationen in bestimmten Grenzen, Zusatz anderer, speziell ionisierter Stoffe in gewissen Konzentrationen usw. Auch verschiedenartige mechanische Behandlungen, wie plötzlicher und einseitiger Druck können eine Kondensation namentlich grob disperser Systeme zur Folge haben.

---

[1]) Siehe Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. London, 28, 406 (1879); 34, 130 (1882).

Betrachtet man nun einen einfacheren Fall der Kondensation, z. B. das Verschmelzen zweier Flüssigkeitströpfchen, etwas näher, so ist es meist schwierig, die Übergangserscheinungen zwischen Anfangs- und Endzustand zu beobachten. Die Verschmelzung tritt in der Regel sehr schnell ein, so daß aus dem ursprünglich zweiteiligen Gebilde plötzlich ein einteiliges wird, wennschon man in der Regel an den Bewegungen der Oberfläche die kontraktive Wirkung der positiven Oberflächenspannung gerade noch verfolgen kann. Um derartige Kondensationsvorgänge eingehender zu studieren, muß man sich also zähflüssigerer Tropfen bedienen[1]), bei denen diese, wie wir sehen werden, auch theoretisch besonders wichtigen Übergangserscheinungen längere Zeit brauchen und daher deutlicher zu beobachten sind.

Als unbedingt notwendige Vorbedingung für das Verschmelzen (aber auch für das Aneinanderlegen und -haften fester Partikel) erweist sich dann die sog. „innige Berührung" der Partikel. Man versteht darunter die Tatsache, daß z. B. die betreffenden Tröpfchen so nahe aneinandergerückt sind, daß ihre Oberflächen mindestens einen „Punkt" gemeinsam haben. Anders ausgedrückt, kann ein Kondensationsvorgang erst dann eintreten, wenn die sich vereinigenden Partikel zusammen eine kontinuierliche Oberfläche haben, wennschon die Kontinuität der Oberfläche zuweilen nur durch die „punktartige" Berührung bewerkstelligt wird. Es ist indessen hierbei zu beachten, daß es sich nicht um einen mathematischen, sondern um einen „physischen Punkt" handelt, m. a. W. um ein Gebilde von zwar zurzeit möglicherweise unmeßbaren, immerhin aber endlichen Dimensionen. Und zwar stellt sich dieser Punkt, stark „vergrößert" und im Anfang seiner Entwicklung fixiert, bei Tröpfchen als ein zylindrisches oder doppelkegelartiges Gebilde dar, wie aus der schematischen Fig. 13 nach L. Michaelis zu ersehen ist. Dieses Verbindungsstück verbreitert sich während des Verschmelzens immer mehr, bis die völlige Kondensation erreicht ist.

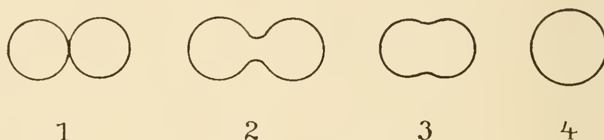
Zuweilen (besonders bei zähflüssigen und festen dispersen Teilchen) findet sich noch ein anderer Typus der Berührung,

---

[1]) Siehe J. Loeb, Koll.-Zeitschr. 3, 113 (1908); L. Michaelis, ibidem 4, 55 (1909).

welcher der eben gegebenen Auffassung nicht entspricht. In diesem Falle treten die Teilchen zwar einander sehr nahe, berühren sich aber nicht unmittelbar, so daß sie zwar aneinander haften, andererseits aber durch eine wenn auch minimale Schicht des Dispersionsmittels voneinander getrennt sind. Makroskopisch werden derartige Berührungen veranschaulicht etwa durch das Haften von Eisenspänchen am Magneten oder durch das Haften feiner Pulver an heißen Gegenständen usw. In dispersen Systemen treten solche Erscheinungen z. B. bei der Fällung von gröberen Suspensionen (Kaolin, Quarz) usw. auf. Charakteristisch ist vermutlich für derartige „Flocken", daß die einzelnen Teilchen in einen Abstand zueinander kommen, der kleiner ist als der Durchmesser der öfters genannten Flüssigkeitshaut, wie dies beifolgende Figur schematisch veranschaulicht. Aus

Fig. 13.



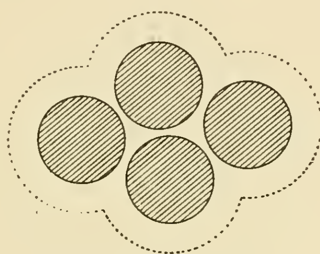
Schema der Verschmelzung von Flüssigkeitstropfen.
(Nach L. Michaelis.)

dieser Vorstellung würde sich weiterhin ergeben, daß bei diesem Berührungstypus zwar nicht die Oberflächen der einzelnen Teilchen selbst kontinuierlich verbunden werden, wohl aber ihre flüssige Grenzflächenmembran (siehe Fig. 14). Angesichts dieser Unterschiede erscheint es zweckmäßig, die durch letzteren Berührungstypus dargestellten Vorgänge von den eigentlichen Kondensationserscheinungen zu trennen und sie als „Aggregationen" zu bezeichnen. Wie ersichtlich, kann der Fall häufig eintreten, daß eine Aggregation zu einer Kondensation führt, und umgekehrt wird man stets eine Aggregation als Vorläufer einer Kondensationserscheinung anzunehmen haben.

Es bedarf nun in vielen Fällen, wie bekannt, besonderer Mittel, um eine innige Berührung, m. a. W. eine Kontinuität der Oberflächen bez. Grenzschichten hervorzurufen. Eine der Hauptschwierigkeiten beruht auf der Tatsache, daß meist (wie bereits oft erwähnt) an der Oberfläche von durch scharfe Grenzflächen getrennten Phasen das Dispersionsmittel (Gas oder Flüssigkeit) in einem verdichteten, und mit sog. Oberflächen-

zähigkeit ausgestatteten Zustande sich befindet. Diese Umhüllungsschichten wirken wie die Dampfschicht eines Tropfens bei dem bekannten Leidenfrostschen Phänomen; sie verursachen ein „Abprallen" von Teilchen, die zufällig einander sehr nahe gekommen sind, und wirken ihrer Verschmelzung entgegen. Es handelt sich hier um Erscheinungen, die im allerengsten Zusammenhang mit den bereits oben erwähnten Benetzungsvorgängen stehen, und die hier nicht eingehender diskutiert werden können. Hervorgehoben sei aber, daß die Wichtigkeit dieser Hüllen für das Zustandekommen der Kondensationserscheinungen schon frühzeitig in der Kolloidchemie betont worden ist. So sagt z. B. J. M. van Bemmelen im Jahre 1888:

Fig. 14.



Schema zur Theorie der Kondensation.

„Es scheint mir möglich, daß die Anhäufung in Flocken, welche sich in der Flüssigkeit absetzen, die Folge einer Änderung in der Oberflächenspannung der flüssigen Membranen zwischen den sich annähernden kolloiden Teilchen ist — in der Art, daß diese Membranen zwischen den Teilchen an irgendeiner Stelle zerrissen werden, und daß die Teilchen sich anziehen und zusammenhäufen können[1])."

Es ist von Wichtigkeit, darauf hinzuweisen, daß ebenso wie die Dispersion auch die Kondensation disperser Teilchen stets mit Bewegungserscheinungen verknüpft ist. Derartige „Kondensationsbewegungen" bestehen in einer Annäherung der Teilchen aneinander und sind ebenfalls eine notwendige Vorbedingung für die Berührung und Verschmelzung

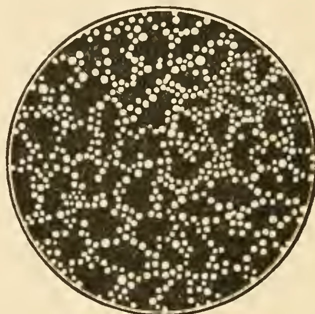
---

[1]) J. M. van Bemmelen, „Die Absorption". Gesammelt. Abhandl. (Dresden 1910), S. 22. Das Zitat ist auch im Original gesperrt gedruckt.

derselben. Und zwar ist das Eintreten dieser Kondensationsbewegungen, die zeitlich der Berührung noch vorangehende Vorbedingung für das Eintreten der Kondensation. Es ergibt sich hieraus das Resultat, daß die ersten nachweisbaren Teilvorgänge einer Kondensation kinetischer Natur sind. Offenbar ist diese Tatsache von großer Wichtigkeit für die Theorie der Kondensation.

Hervorgehoben sei noch, daß das Auftreten von Kondensationsbewegungen nicht nur eine theoretische Annahme, sondern eine notwendige Konsequenz des experimentellen Verhaltens von dispersen Systemen vor und nach dem Kondensationsprozeß ist. Übrigens sind derartige Bewegungen auch während der Kondensation mikro- und ultramikroskopisch beobachtet

Fig. 15.



Vorstadium der Koagulation bei konzentrierten Goldsolen nach H. Siedentopf.

worden, wie aus beistehender Figur nach H. Siedentopf hervorgeht.[1])

6. Theorie der Kondensation. Versucht man nun die Kondensationsvorgänge analog wie die Dispersionserscheinungen energetisch zu analysieren, so ergibt sich ohne weiteres, daß wir es hier mit sehr viel verwickelteren Erscheinungen zu tun haben. Denn bei der Dispersion waren die oberflächenenergetischen Erscheinungen die primären, die erst sekundär Bewegungsvorgänge, Bildung von Flüssigkeitshäutchen usw. zur Folge hatten. Bei den Kondensationsvorgängen dagegen müssen erst diese verschiedenartigen sekundären Erscheinungen rückgängig durchlaufen werden, bevor die eigentlichen Ober-

---

[1]) Siehe z. B. H. Siedentopf, Verh. d. Dtsch. Physik. Ges. 1910, S. 25; ferner das Kap. über „Koagulation" im Teil III des vorl. Buches.

flächenphänomene auftreten können. Dieser Überlegung entspricht auch die Tatsache, daß die Kondensationserscheinungen so wie die Mittel zu ihrer Hervorrufung ganz außerordentlich mannigfaltiger Natur sind, wie dies aus dem Kapitel über die Koagulationserscheinungen im vorliegenden Buche zur Genüge hervorgehen wird. Hiernach zerfällt die Theorie der Kondensationserscheinungen notwendigerweise in zwei voneinander getrennte Gebiete, in die theoretische Betrachtung einmal der Mittel, die, kurz gesagt, zur „innigen Berührung" der Teilphasen führen, und andererseits in die begriffliche Analyse der Vorgänge nach der Teilchenberührung. Da aber eine Erörterung der verschiedenartigen Mittel, die zur innigen Berührung der Teilchen führen, offenbar in das Gebiet der speziellen Dispersoid- resp. Kolloidchemie gehört, so muß ihre Aufzählung und Erörterung auf den speziellen Teil des Buches verschoben werden (siehe die Kapitel über „Innere Zustandsänderungen" und über „Koagulation" kolloider Lösungen).

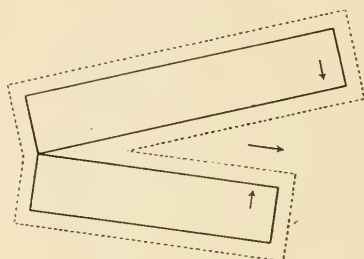
Einer allgemeineren Besprechung zugänglich werden erst die Vorgänge, die beim Aggregationsprozeß beginnen. Wie oben erörtert, kann man sich diesen Vorgang charakterisiert denken durch die Bildung einer gemeinsamen flüssigen Grenzflächenschicht. Da diese Grenzflächenschicht sich bei der Aggregation verkleinert[1]), so erscheint schon dieser erste Prozeß als eine Wirkung der Oberflächenenergie erster Art. Gleicherweise läßt sich ohne weiteres vorstellen, daß bei Vermehrung der kontraktiven Oberflächenenergie auf irgendwelche Weise die Flüssigkeitshaut die Teilchen des Aggregates immer näher zusammendrückt, bis eine wirkliche Berührung derselben erfolgt. Bei flüssigen Teilchen findet sodann Verschmelzung in der oben geschilderten Weise statt, bei festen Partikeln (falls es sich um wirkliche Kondensationserscheinungen, z. B. Kristallbildung handelt), eine Verschmelzung zum wenigsten der festen Oberflächenschichten. Die Wirkung der positiven Oberflächenenergie der Flüssigkeitsmembran im letzteren Falle kann man sich so vorstellen, wie die beistehende Fig. 16 veranschaulicht. Das Resultat ist in allen Fällen eine Abnahme der Gesamtoberfläche zwischen der dispersen Phase und dem Dispersionsmittel, und deshalb ist der Kondensations-

[1]) Siehe hierzu das Zitat von J. M. van Bemmelen auf S. 107.

vorgang als ein Resultat der Umwandlung von Oberflächenenergie erster Art zu betrachten. Je stärker die Kondensation ist, d. h. je geringer die resultierende absolute Oberfläche zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel ist, um so größer erscheint der Betrag der umgewandelten Oberflächenenergie erster Art.

Es ist nun bekannt, daß die Kondensationsprozesse keineswegs immer zu grob oder gar nicht dispersen Systemen führen, sondern daß z. B. bei der Niederschlagsbildung infolge chemischer Reaktionen je nach der Konzentration des Reaktionsgemisches der Kondensationsprozeß auf sehr verschiedenen Stufen stehen bleibt (P. P. von Weimarn). Diese Variabilität des Kondensationsgrades ist offenbar völlig parallel der

Fig. 16.



Schema zur Theorie der Kondensation.

oben besprochenen Variation des Dispersionsgrades unter verschiedenen Versuchsbedingungen. Auch die energetische Deutung dieser Variabilität des Kondensationsgrades muß daher analog der oben gegebenen sein. Der Dispersitätsgrad eines sich kondensierenden Systems hängt ab von dem Betrage der gleichzeitig vorhandenen expansiven Oberflächenenergie. Je kleiner die Oberfläche durch Kondensation wird, um so größer muß die Tendenz der expansiven Oberflächenspannung werden, der Oberflächenverkleinerung entgegenzuwirken. Das System wird bei einem mittleren Dispersitätsgrade stabil, wenn die entstehende Oberflächenenergie zweiter Art der die Kondensation charakterisierenden, abnehmenden Oberflächenenergie erster Art gerade das Gegengewicht hält. Bezüglich des Einflusses anderer Energiearten auf den Umfang des Kondensationsvorganges sind Erörterungen anzustellen, die den auf S. 100ff. gegebenen völlig analog sind.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß die Verknüpfung der Kondensationsvorgänge in Kolloiden mit den Begriffen der Oberflächenenergien zum ersten Male von G. Bredig[1]) anläßlich der Erklärung einer speziellen Art von Koagulationen in Kolloiden vorgenommen wurde. Allerdings sind schon viel früher, und was besonders interessant erscheint, sogar auf dem Gebiete der Kondensation molekulardisperser Systeme, nämlich bei der Theorie der Kristallisation von P. Curie[2]) die Begriffe speziell der Oberflächenenergie erster Art angewandt worden. Der Verf. muß sein Erstaunen darüber äußern, daß die überaus geistreichen und folgenschweren Überlegungen des genannten Forschers inzwischen nur eine so geringfügige (oder doch nur einseitige) Weiterentwicklung erfahren haben. Schließlich hat auch P. P. von Weimarn (siehe dessen zahlreiche Abhandlungen in der Koll.-Zeitschr. und in den Koll.-chem. Beiheften) Theorien der Kondensations- und Dispersionserscheinungen entwickelt, denen er eine so große Allgemeinheit zuschreibt, daß nach seiner Ansicht alle bekannten Dispersions- und Kondensationsprozesse unter sie fallen. Eine ausführliche Wiedergabe der Anschauungen dieses Forschers würde an dieser Stelle zu weit führen. Hervorgehoben sei aber, daß keine theoretische Auffassung existieren kann, die sich in bezug auf Allgemeinheit mit der energetischen messen kann, da diese per definitionem die allgemeinste begriffliche Form darstellt, in der wir Naturerscheinungen beschreiben können. Demgegenüber ist zu erwähnen, daß P. P. von Weimarn mehrfach in seinen Theorien der Kondensation und Dispersion ausgiebig von molekularkinetischen Vorstellungen Gebrauch macht, also sich zweifellos speziellerer begrifflicher Hilfsmittel bedient[3]).

---

[1]) G. Bredig, Anorg. Fermente (Leipzig 1901), S. 15.

[2]) P. Curie, Bull. soc. Min. 8, 145 (1885).

[3]) Auch im Einzelnen lassen sich erhebliche Einwände gegen die Allgemeinheit der Beweisführung dieses Autors machen. So sind nach seiner Theorie z. B. die elektrischen Zerstäubungsmethoden nur als Kondensationsvorgänge erklärbar, was aber angesichts der auf S. 82ff. beschriebenen und abgebildeten dispergierenden Wirkungen elektrischer Energie offenbar unrichtig ist. Ferner formuliert er die Grundidee seiner Dispersionstheorie folgendermaßen: „Wenn auf der Oberfläche der dispersen Teilchen aus beliebigen Gründen die Intensität der lösenden Kräfte wächst, aber nicht die Größe übersteigt, bei der die Umkristallisationsgeschwindigkeit oder die Lösungsgeschwin-

§ 16. Einfluß der spezifischen Oberfläche auf die Beziehungen zwischen Oberflächenenergien und anderen Energiearten.

1. Spezifische Oberfläche und Volumenenergie: Krümmungsdruck.

Eine besonders wichtige Rolle spielen die Beziehungen zwischen Oberflächenenergien und Volumenergien bei den Vorgängen in Dispersoiden. Befinden sich die Oberflächenenergien nicht nur in einer ebenen Fläche, sondern handelt es sich um Gebilde mit einem räumlich abgeschlossenen Flächensystem oder aber um gekrümmte Oberflächen, so üben die beiden Oberflächenspannungen einen Druck aus. Korrekter gesagt, verwandeln sich bei derartigen Gebilden und besonders bei gekrümmten Oberflächen die Oberflächenenergien, sowie ihnen überhaupt Umwandlungsmöglichkeit gegeben wird, besonders leicht in Volumenergie. Handelt es sich z. B. um die positive Oberflächenspannung eines stark gekrümmten Gebildes, so bewirkt der zentripetal gerichtete sog. Kapillar- oder Krümmungsdruck bei vorhandener Volumelastizität z. B. eine Änderung des Druckes.[1]) Die Größe dieses Druckes ist, wenn man Kugelgestalt des Teilchens anannimmt, umgekehrt proportional dem Radius und direkt proportional der Oberflächenspannung. Analoge Erscheinungen lassen sich auch bei mit negativen Oberflächenspannungen begabten gekrümmten Oberflächen erwarten. Wie schon aus

---

digkeit eine bedeutende wird, so werden die dispersen Teilchen durch das Dispersionsmittel peptisiert (dispergiert).“ Koll.-chem. Beih. 1, 398, 1910). Der Verf. kann hierin nur eine „Umschreibung“, nicht aber eine begriffliche Analyse des Dispersionsvorganges erblicken. Denn die Annahme von „lösenden Kräften“ und von einem besonderen Verhältnis derselben zu anderen Vorgängen charakterisiert gerade das Problem des Dispersionsvorganges, enthält aber nicht seine Lösung. — Übrigens gelten diese speziellen Einwände keineswegs bei Beschränkung der Weimarnschen Theorien auf die durch chemische Vorgänge hervorgerufenen Kondensations- und Dispersionserscheinungen. Wie aus dem Kapitel über Entstehung und Herstellung kolloider Lösungen im Vorliegenden Buche zu ersehen ist, entsprechen die Theorien von P. P. von Weimarn auf diesem besonderen Gebiete den Erscheinungen durchaus.

[1]) Siehe Wilh. Ostwald, Grundr. d. allg. Chem. 4. Aufl. Leipzig 1909, S. 533.

den oben angeführten Beispielen hervorgeht[1]), lassen sich derartige Beziehungen zwischen Oberflächen- und Volumenergien vielfach praktisch nachweisen und spielen naturgemäß gerade bei Dispersoiden eine wichtige Rolle. Im speziellen Teile des vorliegenden Buches wird gezeigt werden, daß insbesondere Vergrößerungen der Dichte als Folgen eines positiven Kapillardruckes experimentell demonstriert werden können.

2. Spezifische Oberfläche und Änderungen der Formart. Eine andere Gruppe wichtiger Einflüsse der in dispersen Gebilden dominierenden Oberflächenenergien zeigt sich in der Abhängigkeit der Temperatur (und entsprechend des Druckes), bei denen Formartänderungen eintreten. So läßt sich z. B. zeigen, daß der Dampfdruck kleinerer Tröpfchen oder Partikel bei gegebener Temperatur größer ist als der Dampfdruck desselben Stoffes in großer Masse. Kleinere Tröpfchen verdampfen daher leichter und werden in einem abgeschlossenen System auf den größeren Tröpfchen wieder kondensiert[2]). Ebenso wie eine Herabsetzung der Verdampfungstemperatur mit zunehmender spezifischer Oberfläche findet auch eine Erniedrigung des Schmelzpunktes fester Körper bei Vermehrung ihrer spezifischen Oberfläche statt. So zeigte z. B. Pawlow[3]), daß feinste Stäubchen von Salol, Antipyrin usw. bei einer Temperatur schmolzen, die bis um ca. 7° niedriger war als die Schmelztemperatur großer Partikel. Allgemein kommt dieser Forscher bei Salol zum Schluß, daß einer 100fachen Erhöhung der spezifischen Oberfläche eine Schmelzpunkterniedrigung von ca. 2.8° entspricht. Auch bei den analogen Erscheinungen des Erstarrens oder Gefrierens homogener Systeme läßt sich ein weitgehender Einfluß der spezifischen Oberfläche resp. der Krümmung nachweisen. So gefriert Filtrierpapier, das mit destilliertem Wasser getränkt

[1]) Man denke ferner etwa an die pneumatischen Wirkungen einer noch mit dem Rohr verbundenen Seifenblase usw.

[2]) Siehe z. B. Wilh. Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chemie, 2. Aufl. II, 2, 362; auch Z. f. physik. Chem. 22, 289 (1897).

[3]) P. Pawlow, Z. f. physik. Chem. 65, 1, 545 (1909); 74, 562 (1910); Koll.-Zeitschr. 6, 37 (1910); 7, 265 (1910); P. P. von Weimarn, ibidem 6, 32 (1910); 7, 205 (1910).

ist, nach Müller-Thurgau[1]) bei — 0,1°, eine mit Wasser getränkte Tonkugel nach Bachmetjew[2]) erst bei — 0,7°. Es ist hierbei zu beachten, daß diese Zahlen nicht die Grenzen der sog. Unterkühlbarkeit des Wassers, die bekanntlich sehr viel tiefer liegen, angeben, sondern daß sie die Temperatur anzeigen, bei der nach Aufheben der Unterkühlung das Gefrieren stattfindet.

Bei diesen Vorgängen des Verdampfens, Schmelzens und Gefrierens ändert sich bekanntlich eine ganze Anzahl von Energien; es finden positive und negative Volum- und Dichteänderungen statt, feste Körper erlangen beim Schmelzen freie Oberflächenenergie erster Art, die optischen Eigenschaften ändern sich usw. Es ist daher zurzeit eine Verknüpfung der einzelnen Energieänderungen mit den gleichzeitig variierenden Oberflächenenergien, deren Wirksamkeit mit wachsender spezifischer Oberfläche zunimmt, nicht möglich.

3. Spezifische Oberfläche und elektrische Energie.

Auch die Beziehungen zwischen elektrischer Energie und den Oberflächenenergien müssen sich ändern, falls makroheterogene und disperse Systeme miteinander verglichen werden. So zeigte Th. Des Coudres[3]), daß sich entsprechend dieser Theorie ein Potentialunterschied zwischen gekrümmten und ebenen Quecksilberoberflächen experimentell nachweisen und in erster Annäherung auch berechnen läßt. Was den der positiven Oberflächenspannung entgegenwirkenden Einfluß eines elektrischen Potentials anbetrifft, so gibt O. Lodge[4]) an, daß diese Gegenwirkung bei einem Tropfen zunimmt umgekehrt wie die vierte Potenz des Tropfendurchmessers. Sodann ist in diesem Zusammenhang die wichtige Untersuchung von H. von Steinwehr[5]) zu nennen, aus welcher hervorgeht, daß fein zerriebenes Kalomel, wie es z. B. zur Herstellung von Normalelektroden benutzt wird, eine größere

[1]) Müller-Thurgau, Landwirtschaftl. Jahrb. 9, 176 (1880).

[2]) Bachmetjew, Z. f. wissensch. Zoologie 66, 584 (1899).

[3]) Th. Des Coudres, Wiedem. Ann. d. Phys. 46, 292 (1892).

[4]) Siehe Wm. C. Mc. C. Lewis, Koll.-Zeitschr. 5, 91 (1909); ferner E. Hatschek ibidem 7, 81 (1910).

[5]) H. von Steinwehr, Z. f. Instrumentenkunde 25, 205 (1905); Z. f. Elektrochem. 12, 578 (1906).

Potentialdifferenz gegenüber seiner gesättigten Lösung zeigt als derselbe Stoff von geringerem Dispersitätsgrade. Weitere Beziehungen zwischen der Größe der spezifischen Oberfläche von Elektroden und elektrochemischen Erscheinungen finden sich in einer Arbeit von G. Bredig und J. Teletow[1]) erörtert.

Schon aus ganz allgemeinen Gründen kann man erwarten, daß die Beziehungen zwischen Oberflächenenergien und elektrischer Energie gerade bei Dispersoiden eine große Rolle spielen werden. Die Mehrzahl der uns bisher bekannten elektrischen Erscheinungen findet nämlich gerade an Oberflächen statt, da die elektrische Energie im Gegensatz z. B. zur Wärme das Bestreben hat, sich innerhalb eines homogenen Körpers an seine Oberfläche zu begeben. So ist z. B. die Kapazität eines hohlen Metallkondensators im wesentlichen die gleiche wie die eines entsprechenden massiven Körpers. Die elektrische Energie wird daher besonders leicht und häufig mit den Oberflächenenergien in Wechselwirkung treten. In der Tat wird aus dem speziellen Teile des vorliegenden Buches die wichtige Rolle der elektrischen Erscheinungen in kolloiden Systemen zur Genüge hervorgehen.

4. Spezifische Oberfläche und chemische Energie.

Da Kolloide zu den heterogenen Systemen gehören, gilt für sie zunächst einmal das allgemeine Gesetz für die chemische Kinetik heterogener Gebilde, welches besagt, daß die in gleichen Zeiträumen umgesetzten Mengen proportional der Größe der absoluten Oberfläche sind (Wenzel)[2]). Es geht hieraus hervor, daß schon wegen der außerordentlichen Größe der absoluten Oberfläche in Kolloiden viele Reaktionen in kolloiden Systemen vermutlich schneller verlaufen werden als in grob heterogenen. In der Tat sind derartige Beispiele aus der Kolloidchemie bekannt. So fanden M. Raffo und A. Pieroni[3]), daß kolloider Schwefel z. B. sich gegenüber Silbersalzen wie ein energisches Reduktionsmittel verhält, während der nicht kolloide, auch der durch Fällung der Polysulfide gewonnene feinst zerteilte Schwefel nicht im-

[1]) G. Bredig und J. Teletow, Z. f. Elektroch. 12, 589 (1906).

[2]) Siehe Wilh. Ostwald, Grundr. d. allg. Chemie, 4. Aufl., Leipzig 1909, S. 328.

[3]) M. Raffo und A. Pieroni, Koll.-Zeitschr. 7, 158 (1910).

stande ist, in der Kälte Schwefelsilber zu bilden, sondern erst nach längerem Kochen des Reaktionsgemisches und dann auch nur teilweise. Auch metallische Silberniederschläge verhalten sich je nach ihrer Teilchengröße sehr verschieden gegenüber chemischen Einwirkungen. So ist z. B. das durch Oxalat reduzierte, gröber disperse „graue" Silber sehr viel weniger empfindlich gegen Quecksilberchlorid als das in Gegenwart von Sulfiten gefällte, höher disperse „schwarze" Silber usw. (R. Liesegang, Lüppo-Cramer)[1]. Analoge Verhältnisse findet man etwa bei der Zersetzung von Wasserstoffperoxyd durch Platin. Während ein blankes Platinblech nur äußerst langsam zersetzend wirkte, ist die Geschwindigkeit eines „platinierten" d. h. mit einem Überzug von fein verteiltem Metall (Platinmohr) versehenen Bleches schon sehr beträchtlich. Benutzt man aber endlich kolloides Platin, so ist noch die Wirkung von 1 g-Atom Platin in 70 Millionen Litern (oder 1 g-Atom koll. Gold in 1 Million, 1 g-Atom koll. Palladium in 26 Millionen Litern) des Reaktionsgemisches wahrnehmbar.[2]

Noch größere Oberflächeneinflüsse sind natürlich zu erwarten, wenn man, wie dies in dem letztgenannten Beispiel geschehen ist, Phasen von verschiedener spezifischer Oberfläche, d. h. von verschiedenen Oberflächenkonzentrationen im Raume in Betracht zieht. Schon aus der Existenz der Kapillardrucke und aus den Dichteänderungen, welche infolge dieser Drucke entstehen können, ergibt sich eine Beeinflussung zunächst der Geschwindigkeit chemischer Vorgänge. Denn die Schnelligkeit eines chemischen Vorgangs hängt in erster Linie auch von der Dichte oder Konzentration der Reaktionskomponenten ab. Man kann daher von vornherein vermuten, daß die Erscheinungen der Katalyse in besonders ausgesprochenem Maße in kolloiden Systemen auftreten werden. Denn ein Katalysator ist gerade ein Stoff, dessen augenscheinlichste Wirksamkeit in einer enormen Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit in einem chemischen System besteht. Dank

---

[1]) Lüppo-Cramer, Koll.-Zeitschr. 3, 35 (1908); daselbst Literaturhinweise auf ältere ähnliche Beobachtungen.

[2]) G. Bredig, Bioch. Zeitschr. 6, 315 (1907); G. Bredig und J. Teletow, Z. f. Elektroch. 12, 581 (1906); J. Teletow, Chem. Centr. 1908, 1, 793 (Ref.).

den glänzenden Untersuchungen von G. Bredig[1]) und seinen Schülern u. A. ist nun gezeigt worden, daß nicht nur viele katalytische Wirkungen durch möglichst hochdisperse Oberflächen aller Art ausgeübt werden, sondern daß umgekehrt die besonders wichtigen katalytischen Reaktionen der organischen Fermente täuschend nachgeahmt werden können durch die verschiedensten anorganischen Stoffe in kolloidem Zustand z. B. durch kolloide Metalle. Man denke in diesem Zusammenhang auch an die katalytischen Wirkungen einer Spur von Platinschwamm oder -mohr z. B. auf Gase, verglichen mit den Wirkungen eines Stückes ebenen Platinbleches. Die große Rolle gerade der spezifischen Oberfläche, d. h. der Konzentration der Oberfläche im Volum, ist auch in diesem Falle einleuchtend.

Im engsten Zusammenhang mit den Dichteänderungen an großen Oberflächen stehen die sog. Adsorptionserscheinungen, auf die weiter unten im vorliegenden Buch ausführlich eingegangen werden wird. Auch bei diesen treten die mannigfaltigsten Veränderungen chemischer Natur und im besondern Reaktionsbeschleunigungen auf. Da zu ihrem besseren Verständnis eine vorherige Kenntnis der Adsorptionsvorgänge selbst nötig erscheint, so sollen diese Folgewirkungen von Reaktionskomponenten von großer spezifischer Oberfläche erst dort be-

[1]) G. Bredig, Anorg. Fermente. Leipzig 1901; ferner die neuere Übersicht des Verf. in Bioch. Zeitschr. 6, 283 (1907); daselbst sehr reichliche Literaturangaben. Folgende sind (vervollständigt) nach diesem Autor die wichtigsten zusammenhängenden Darstellungen dieses Gebietes: Bodlaender, Über langsame Verbrennung, Stuttgart 1899. — W. Ostwald, Grundr. d. allg. Chem. 1909; Leitlinien der Chemie 1906; Über Katalyse, Leipzig 1902; Naturphilosophie 1902. — Sv. Arrhenius, Immunochemie, Leipzig 1907; Theorien der Chemie, Leipzig 1906. — W. Nernst, Theoret. Chemie 1909. — W. Herz, Lehre von der Reaktionsbeschleunigung. Stuttgart 1906. — R. Hoeber, Physikalische Chemie der Zelle u. d. Gewebe, Leipzig 1906. — Cohen, Vorträge für Ärzte üb. physik. Chem., Leipzig 1907. — H. J. Hamburger, Osmotischer Druck u. Ionenlehre i. d. mediz. Wiss., Wiesbaden 1904. — G. Bredig, Elemente der chemischen Kinetik in Spiro u. Ashers Ergeb. d. Physiol. 1902. — Schade, Bedeutung der Katalyse in der Medizin, Kiel 1907. — M. Bodenstein, Chem.-Zeitg. 26, 1075, 1902. — J. W. Mellor, Chemical Statics and Dynamics, London 1904. — H. Freundlich, Kapillarchemie, Leipzig 1909. — Übrigens sind noch zusammenfassende Darstellungen von G. Bredig zu erwarten in Oppenheimers Handb. d. Bioch. sowie in Bredigs Handb. d. angewandt. physik. Chemie.

sprochen werden. Sodann aber läßt sich zunächst theoretisch zeigen[1]), daß auch die endgültige Menge des Reaktionsproduktes, d. h. das Gleichgewicht der chemischen Reaktion, unter dem Einfluß großer räumlicher Konzentrationen der Oberflächenenergien, also z. B. in Dispersoiden, variieren kann. Findet nämlich die chemische Reaktion in der Berührungsschicht zweier Phasen statt, in der z. B. eine positive Oberflächenspannung vorhanden ist, so können im Verlauf der Reaktion zwei Fälle eintreten. Entweder kann diese Oberflächenspannung durch die chemische Veränderung der beiden Phasen erhöht oder erniedrigt werden. Im ersteren Falle würde der „chemische Widerstand", d. h. die Geschwindigkeit der entgegengesetzt verlaufenden Reaktion durch die zur weiteren Vermehrung der Oberflächenspannung benötigte Energieumwandlung vergrößert werden. Im anderen Falle, bei Verkleinerung der Oberflächenspannung während der Reaktion, wird im Gegenteil eine Beschleunigung der Reaktion eintreten, da die entstehende freie Oberflächenenergie sich in chemische Energie umzuwandeln bestrebt sein wird. Neben dieser Beschleunigung wird aber auch eine Zunahme des Reaktionsproduktes erfolgen, da die zu seiner Bildung verfügbare chemische Energie noch um den Betrag vermehrt wird, der aus der gleichzeitigen Umwandlung der Oberflächenenergie stammt. In gleicher Weise wie eine Temperaturerhöhung wird also auch eine außerordentlich große spezifische Oberfläche imstande sein, das „Gleichgewicht" einer chemischen Reaktion zu verschieben. Ein praktisches Beispiel hierfür ist von Wilh. Ostwald[2]) angegeben worden: Kommt z. B. die Lösung eines fettsauren Salzes mit einer möglichst großen Oberfläche in Berührung, so geht, wie an anderer Stelle näher erörtert werden wird (siehe das Kap. über Adsorption), insbesondere die hydrolytisch frei gemachte Fettsäure in die Oberfläche, d. h. konzentriert sich in dieser mehr

[1]) J. J. Thomson, Applications of Dynamics to Physics and Chemistry, London (1888), 203, 234; siehe auch die ausführliche aber nicht einwandfreie Behandlung dieser Frage bei T. B. Robertson, Koll.-Zeitschr. 3, 49ff., bes. Abschn. 3 (1908). Daß auch das osmotische Gleichgewicht zweier Molekulardispersoide sowie die Verteilung eines molekulardispersen Stoffes zwischen zwei Phasen von der spezifischen Oberfläche der Phasen abhängt, ist theoretisch von F. Kaufler (Z. f. physik. Chem. 43, 686, (1903) gezeigt worden.

[2]) Wilh. Ostwald, Z. f. physik. Chem. 62, 512 (1908).

als die Base. Hierdurch wird aber das hydrolytische Gleichgewicht der übrigen Lösung gestört, und zu seiner Wiederherstellung muß eine weitere Menge fettsauren Salzes hydrolytisch gespalten werden. Auf andere hierher gehörige Erscheinungen, namentlich in kolloiden Systemen, wird in dem Kapitel über Adsorptionserscheinungen näher eingegangen werden.

Schließlich sei erwähnt, daß auch einige Ausnahmen von der allgemeinen Regel, gemäß welcher Stoffe mit größerer spezifischer Oberfläche schneller reagieren als grobdisperse, angegeben worden sind. So berichtet z. B. Mc Intosh[1]), daß kolloides Silber sich nur sehr langsam in Säuren löst, daß aber die Lösung sehr schnell durch Zusatz kleiner Mengen Permanganat herbeigeführt werden kann. Man wird geneigt sein, in diesem Falle eher an die Existenz z. B. von Silberoxydhäutchen, welche die Metallteilchen umgeben und die Säurewirkung hemmen, zu denken als an wirkliche Ausnahmen vom Wenzelschen Gesetz. — Man findet zuweilen in der kolloidchemischen Literatur die Angabe, daß kolloide Lösungen nur „träge" chemisch reagieren. Diese Angabe ist auf Grund der gegebenen Erörterungen nicht richtig in bezug auf grob disperse Systeme. Im Vergleich jedoch zur Reaktionsfähigkeit der Molekular- und Iondispersoide trifft diese Feststellung zu, da bei einem gegebenen dispersoiden Stoffpaare die Reaktionsfähigkeit offenbar abnimmt mit abnehmendem Dispersitätsgrade. Bei Molekular- und Iondispersoiden, deren disperse Teilchen ganz oder fast ganz „aus Oberfläche bestehen", sollte man dementsprechend ein ganz ungeheures Hervortreten der Wirkungen der Oberflächenenergien erwarten. In der Tat kann man in diesem Zusammenhange an den alten Chemikerspruch „Corpora non agunt nisi soluta" denken. Weiterhin aber muß auch der Anteil der chemischen Energie, welcher aus der Umwandlung der Oberflächenenergien bei chemischen Reaktionen in dispersen Systemen stammt, zunehmen mit wachsendem Dispersitätsgrade. Haben wir es mit maximalen Dispersitätswerten zu tun, d. h. mit „unteilbaren" Molekülen oder Atomen oder gar Elektronen, so könnte man eine Auffassung entwickeln, nach der die chemi-

[1]) Mc Intosh, Amer. Journ. Physic. Chem. 6, 17 (1902).

schen Reaktionen, die „Vereinigungen“ und „Trennungen“ der Moleküle oder Atome usw. nur durch die diesen Vorgängen entsprechenden Verkleinerungen und Vergrößerungen der Teilchenoberflächen hervorgerufen werden. Die Dynamik der Moleküle und Atome, im speziellen die Wirkungen der chemischen Energie könnten in diesem Sinne also als Äußerungen der Oberflächenenergien maximal disperser Teilchen angesehen werden. Die von jeher postulierte und auf mannigfache Weise nachgewiesene Diskontinuität der Materie ist gleichbedeutend mit dem Vorhandensein einer ungeheuren absoluten wie spezifischen Oberfläche, und die allgemeinsten Veränderungen dieser Diskontinuität sind notwendigerweise verknüpft mit Veränderungen der Oberflächengröße oder des Diskontinuitätsgrades der Stoffe, d. h. mit Änderungen der Kapazitätsfaktoren sowie der räumlichen Konzentrationen der Oberflächenenergien[1]).

5. Spezifische Oberfläche und strahlende Energie.

a. Ein weiterer Zusammenhang zwischen spezifischer Oberfläche und einer andern, nämlich strahlender Energie, schließt sich eng an die in vorigem Abschnitt besprochenen chemischen Erscheinungen an. Schon Stas[2]) fand, daß die photochemische Empfindlichkeit von Chlorsilberniederschlägen zunahm mit steigendem Dispersitätsgrad der Niederschläge. Entsprechend

[1]) Die Geschichte der Wissenschaft lehrt, daß zwar stets an der Diskontinuität der Materie festgehalten wurde, daß aber nacheinander verschiedene Energiearten für die elementaren Änderungen der Diskontinuität verantwortlich gemacht oder derselben zugeordnet wurden. So wurde nacheinander mit der Diskontinuität Distanzenergie (anziehende und abstoßende Kräfte), kinetische Energie, und in letzter Zeit bekanntlich elektrische Energie verknüpft. Es ist nun von Interesse, darauf hinzuweisen, daß diese elektrische Theorie der Struktur der Materie sehr nahe der Auffassung kommt, nach der die Oberflächenenergien diejenigen Kräfte sind, welche die elementaren Diskontinuitätsänderungen bewirken. Denn es wurde schon oben darauf hingewiesen, daß die elektrischen Erscheinungen vorzugsweise an Oberflächen auftreten. Es erscheint also nur als ein weiterer Schritt in einer schon eingeschlagenen Richtung, wenn man der Diskontinuität als dem Kapazitätsfaktor der Oberflächenenergien die ihr definitionsgemäß zugeordneten Intensitätsfaktoren und Energiearten, nämlich die Oberflächenspannungen und Oberflächenenergien als „Kräfte“ zuordnet, die von ebensolcher Verbreitung und Wichtigkeit sind wie die Diskontinuität der Materie selbst.

[2]) Stas, siehe K. Drucker, Koll.-Zeitschr. 4, 216 (1909).

der schon auf S. 90 angegebenen Reihenfolge nahm die Lichtempfindlichkeit zu von körnigem Niederschlag über dem pulverigen bis zum flockigen oder käsigen. Sehr interessanterweise bezeichnet Stas ausdrücklich den letzteren und nicht den noch weiter existierenden „gelatinösen“ Zustand des Chlorsilbers als den lichtempfindlichsten. Würde man annehmen, wie dies z. B. von P. P. von Weimarn geschieht (siehe den Paragraphen über die Struktur der Gallerten in vorliegendem Buche), daß der gelatinöse Zustand nur eine Fortsetzung der andern Niederschlagsarten ist, derart, daß hier der Niederschlag aus noch feinern Teilchen besteht, sonst aber von derselben allgemeinen Beschaffenheit z. B. ebenfalls kristallinisch ist, so würde dies von Stas beobachtete Verhalten einen Widerspruch gegen das Wenzelsche Gesetz bedeuten. Es sei indessen betont, daß nicht nur die Unwahrscheinlichkeit einer Ausnahme gegen dies Gesetz, sondern auch noch viele andere Gründe dafür sprechen, daß wir es bei dem „gelatinösen“ Chlorsilber mit einem von den andern festen Niederschlagsformen prinzipiell verschiedenen System zu tun haben, und zwar mit einem Emulsoid im Gegensatz zu den suspensoiden übrigen Formen. Auf diese Wirkung der Konzentration ist bereits oben (siehe S. 49ff.) eingegangen worden; wir werden ihr im Laufe der folgenden Erörterungen noch oft begegnen.

Derartige Beziehungen zwischen photochemischer Empfindlichkeit und „Korngröße“ sind in der Folge häufig gefunden worden und haben z. B. in der Praxis der Photographie und bei der Herstellung photographischer Schichten eine große Bedeutung erlangt.[1])

b. Eine noch viel interessantere und in ihrer Tragweite möglicherweise ganz ungewöhnliche Entdeckung beruht in dem von E. Wedekind und H. Baumhauer[2]) (in Gemeinschaft mit Gockel) erbrachten Nachweis, daß durch hochdisperse z. B. kolloide Zerteilung die Emanationsabgabe radioaktiver Stoffe wesentlich vermehrt werden kann. Es gelang diesen Autoren, das radioaktive Thorium in kolloidem

---

[1]) Siehe z. B. Lüppo Cramer, Kolloidchemie u. Photographie, (Dresden 1908), sowie die zahlreichen Abhandlungen dess. Verfassers in der Koll.-Zeitschr.

[2]) E. Wedekind und H. Baumhauer, Koll.-Zeitschr. 5, 192 (1909).

Zustande darzustellen. Ein Vergleich der Radioaktivität nun des Thoriumsols mit der des metallischen (grob dispersen) Elementes, gemessen durch die Voltabnahme pro Stunde, ergab das überraschende Resultat, daß die Radioaktivität eines Sols von nur 0,0235 g Gehalt gleich war der einer grob dispersen Aufschlemmung von 0,111 g Gehalt, daß m. a. W. die Radioaktivität des Sols ca. 4,8mal so groß war als die des grob dispersen Elementes.

Die außerordentliche Bedeutung dieses Befundes liegt darin[1]), daß es bekanntlich[2]) zurzeit auf keinerlei andere Weise (Temperaturerhöhung, Auspumpen, Elektrolyse usw.) möglich ist, die Emanationsabgabe eines radioaktiven Stoffes merklich zu beeinflussen.[3]) Es läßt sich kaum eine auffälligere Demonstration für die überaus große Wirksamkeit der mit dem dispersen Zustand in Tätigkeit tretenden Oberflächenenergien ausfindig machen, als dieser einzigartige Einfluß des Dispersitätsgrades auf den radioaktiven Zerfall der Elemente. Und weiterhin ist diese Tatsache ebenfalls ein Hinweis darauf, daß möglicherweise in einer allgemeinen Theorie der Materie die Oberflächenenergien nicht nur eine wichtige, sondern im Vergleich zu den andern Energiearten eine dominierende Rolle spielen werden[4]).

---

[1]) In der Arbeit der gen. Autoren ist ein Hinweis auf die im Text zur Beachtung gebrachte große Bedeutung dieser Tatsache nicht gegeben worden.

[2]) Siehe die Lehrbücher über Radioaktivität.

[3]) Erst in neuerer Zeit ist ein geringfügiger Einfluß der Temperatur (dessen Wirkung aber von unvergleichlich kleinerer Größenordnung ist) beobachtet worden (Engler usw.).

[4]) Es wäre übrigens ein Bravourstückchen genauer kolloidchemischer Arbeit, analoge Versuche mit kolloiden Radiumsalzen anzustellen. Da im allgemeinen kolloide, speziell die hier in Frage kommenden suspensoiden Systeme schon bei minimalen Gehalten an disperser Phase ihre charakteristischen Eigenschaften zeigen, so wären dafür auch nur kleine Ra-Salzmengen nötig. Man könnte bei den in physikalisch-chemischer Hinsicht (Löslichkeit usw.) ähnlichen Ba-Salzen die hierzu geeigneten „mikrochemischen" Methoden (z. B. die Methoden der Löslichkeitsverminderung durch Wahl geeigneter Lösungsmittelgemische; siehe das Kapitel über „Herstellung kolloider Lösungen") zunächst approximativ ausprobieren. Möglicherweise lassen sich am einfachsten, entsprechend den Versuchen von C. Neuberg und seinen Schülern (Koll.-Zeitschr. 2, 321, 354) an Ba-Salzen in alkoholischen Lösungsmitteln, gelatinöse Ra-Salze herstellen usw.

Viertes Kapitel.

Die Verbreitung des kolloiden Zustandes und der Begriff der Kolloidchemie.

§ 17. Die grundsätzliche Unabhängigkeit des kolloiden Zustandes von der chemischen Natur der Phasen.

1. Statistische und experimentelle Entwickelung der Ansicht von der Allgemeinheit des kolloiden Zustandes.

Im geschichtlichen Teile dieses Buches (Teil V) wird ausführlich darauf hingewiesen werden, daß die Zahl der bekannten kolloiden Systeme im Verlaufe der Entwicklung der Kolloidchemie ständig zugenommen hat. Während früher z. B. zu Grahams Zeiten (1861) aber auch noch viel später die kolloide Natur als weitgehend spezifisch für bestimmte chemische Stoffe galt, erwies vor allen Dingen das Auffinden allgemeiner Darstellungsmethoden kolloider Systeme, daß die „Kolloidsubstanzen" nicht nur vereinzelte Stoffe von besonderer Merkwürdigkeit sind. Zurzeit kann man sagen, daß speziell alle Stofftypen, die in fester Form vorkommen, mittelst dieser oder jener Darstellungsmethoden in kolloidem Zustande hergestellt worden sind oder doch mit großer Wahrscheinlichkeit dargestellt werden können. So hat P. P. von Weimarn mit einer einzigen Methode allein über 200 verschiedene chemische Stoffe (Salze, Elemente usw.) in Kolloide „verwandelt". Natürlich lassen sich verschiedene Stoffe mit verschiedener Leichtigkeit in den kolloiden Zustand versetzen. Irgendwelche ausschlaggebenden Einflüsse der chemischen Natur der Stoffe, deren Dispersion man anstrebt, haben sich indessen nicht erkennen lassen.

Auch die chemische Natur eines Dispersionsmittels ist nicht von prinzipieller Bedeutung für seine Fähigkeit, einen zweiten Stoff in kolloidem Zustande zu halten. Schon Graham wußte, daß sich verschiedene Dispersionsmittel ohne Zerstörung des

kolloiden Zustandes gegenseitig ersetzen können. Wie schon oben erwähnt, konnte er das Wasser des Kieselsäuregels ersetzen durch Alkohol, Schwefelsäure usw. Und während die ersten bekannten Metallkolloide Hydrosole waren, ist es in den letzten Jahren gelungen, ebenso viele Metallorganosole, d. h. Metallkolloide in den verschiedensten organischen Dispersionsmitteln herzustellen, darunter sogar die in Wasser nicht existenzfähigen Sole der Alkalimetalle (The Svedberg).

Sodann wird auch der suspensoide oder emulsoide Charakter eines Kolloids nicht ausschlaggebend von der chemischen Natur der dispersen Phase bestimmt. Es gibt sowohl anorganische wie organische Suspensoide und Emulsoide. Im allgemeinen sind z. B. emulsoide Zustandsformen bei Eiweißstoffen häufiger als suspensoide; indessen gibt es auch unter diesen Stoffen zweifellos solche in suspensoidem Zustande, wie die Fällbarkeit durch Elektrolytspuren, die relativ geringe innere Reibung usw. beweist (siehe S. 15). Ja ein und derselbe Stoff kann sowohl in suspensoidem als auch in emulsoidem Zustand (als Gallerte) je nach den Herstellungsbedingungen erhalten werden, wie P. P. von Weimarn in seinen fundamentalen Untersuchungen gezeigt hat. Auch je nach dem Dispersionsmittel kann ein und derselbe Stoff sowohl suspensoiden als auch emulsoiden Charakter aufweisen, wie z. B. bei Farbstoffen von Freundlich und Neumann (siehe besonders S. 65) gefunden wurde.

7 Endlich aber ergab sich, daß ein und derselbe chemische Stoff unter verschiedenen Umständen sowohl als Kristalloid als auch als Kolloid auftreten kann. Es sei hier erinnert z. B. an die Kristallisation des Eiweißes einerseits, andererseits an die Herstellung kolloider Formen gewöhnlich ausgesprochen kristalloider Stoffe wie z. B. des Kochsalzes[1]). In neuerer Zeit ist dann von P. P. von Weimarn (l. c.) gezeigt worden, daß allein eine Änderung der Konzentration der Reaktionskomponenten bei der Herstellung des betreffenden Stoffes genügt, um denselben entweder in kolloidem oder kristallinischem Zustande ausfallen zu lassen. Näheres hierüber muß in dem Kapitel über „Entstehung und Herstellung kolloider Lösungen" eingesehen werden. Diese Tatsachen demonstrieren

---

[1]) C. Paal, Ber. d. D. chem. Ges. 39, 1436, 2859, 2863 (1906).

vielleicht am deutlichsten die prinzipielle Unabhängigkeit des kolloiden ebenso wie des kristalloiden Zustandes von der speziellen chemischen Zusammensetzung der Stoffe.

Es erscheint selbstverständlich, daß sich bei den beteiligten Forschern angesichts des Bekanntwerdens immer neuer kolloider Stoffe und Gruppen solcher allmählich die Erkenntnis vorbereitete, daß die kolloiden Eigenschaften nicht an spezifische chemische Eigenarten gebunden sind. In sehr demonstrativer Weise ergab sich die Unmöglichkeit einer chemischen Betrachtungsweise bei dem Versuch einer tabellarischen Übersicht kolloider Stoffe, die z. B. von P. Rohland[1]) im Jahre 1907 versucht wurde. Das Resultat war ein durchaus unbefriedigendes, da die Tabelle nicht nur die heterogensten chemischen Substanzen umfaßte, sondern sich auch in bezug auf Vollständigkeit unzureichend erwies. Umgekehrt demonstrierte sie also die Unmöglichkeit einer befriedigenden Zuordnung zwischen chemischer Konstitution und kolloiden Eigenschaften und legte den Gedanken nahe, daß prinzipiell alle Stoffe im kolloiden Zustande erscheinen können. Wennschon also die letztere Erkenntnis etwa um das Jahr 1905 herum sich als unmittelbare Konsequenz der überaus schnell steigenden Zahl kolloider Stoffe ergab[2]), so muß doch hervorgehoben werden, daß erst P. P. von Weimarn (1906) in klarer und wohlbegründeter Form die Folgerungen aus dieser Sachlage in den grundlegenden Satz zusammenfaßte, daß der kolloide Zustand ebenso wie der kristalloide eine allgemein mögliche Zustandsform der Materie ist.

Mit der Feststellung dieser experimentell gefundenen Unabhängigkeit des kolloiden Zustandes von der chemischen Zusammensetzung der Phasen soll natürlich nicht in Abrede gestellt werden, daß die Eigenschaften von Dispersoiden bei verschiedener chemischer Zusammensetzung der Phasen verschieden sind. Im Gegenteile sind bereits Beispiele angeführt worden, aus denen hervorgeht, daß z. B. ein und derselbe chemische Stoff je nach dem Dispersionsmittel einen ganz verschiedenen dispersen Zustand annehmen kann. Die gewöhnliche Kenn-

---

[1]) P. Rohland, Koll.-Zeitschr. 1, 201, 289 (1907); 2, 53 (1907).

[2]) Siehe hierzu auch Koll.-Zeitschr. 6, 184 (1910); ferner R. Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide, Jena. 1905, S. 170, 171, 175.

zeichnung dieses Verhaltens, nach welcher die „chemische Natur“ der Phasen für die betreffenden Veränderungen verantwortlich sein soll, ist leicht irreführend. Denn es sind offenbar nicht die chemischen Eigenschaften, also die analytische Zusammensetzung und die Reaktionsfähigkeit der Phasen, die es veranlassen, daß ein Stoff z. B. je nach dem Dispersionsmittel kolloid oder molekulardispers gelöst wird. Vielmehr bewirken in dem angeführten Beispiele die verschiedenen physikalischen Beziehungen, nämlich die verschiedenen Werte der „Löslichkeit“ usw., d. h. der freien Oberflächenenergien und ihres Verhältnisses, die Variationen des Dispersionsgrades. Natürlich sind auch diese physikalischen Eigenschaften wie viele andere von der chemischen Zusammensetzung der Phasen abhängig und variieren bei chemischen Änderungen derselben, und ebenso selbstverständlich erscheint es, daß auch Eigenschaften wie Stabilität, Reaktionsfähigkeit usw. eines Kolloides verschieden sind bei verschiedener analytischer Zusammensetzung der beteiligten Phasen. Ebensowenig aber wie z. B. die stets auftretenden Wärmetönungen bei chemischen Vorgängen die letzteren vollkommen charakterisieren, obwohl die Temperatur bekanntlich einen großen Einfluß auf chemische Vorgänge besitzt, ebensowenig spielen die chemischen Beziehungen zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel eine den dispersoiden Zustand charakterisierende Rolle, wenn schon sie bei Erscheinungen, die chemische Variabeln enthalten, natürlich auch bei Kolloiden wie überall in Frage kommen. Vielmehr ist der dispersoide Zustand wie jede physikalische Eigenschaft unter anderem auch von der chemischen Natur der dabei beteiligten Phasen abhängig (siehe auch weiter unten).

2. Die Allgemeinheit des kolloiden Zustandes als Folgerung der Charakterisierung kolloider Lösungen als disperse Systeme.

Erkennt man an, daß kolloide Lösungen Einzelfälle von dispersen Systemen sind, und daß ihre Eigentümlichkeiten nur durch die besonderen, nach oben wie nach unten abgegrenzten Werte ihres Dispersitätsgrades einschließlich der hieraus sich ergebenden Konsequenzen hervorgerufen werden, so erscheint es fast selbstverständlich, daß jeder beliebige Stoff in kolloidem Zustande darstellbar sein muß. Denn ebenso sicher wie die Tatsache der nicht wahllosen und der

nicht unbegrenzten (molekulardispersen) Löslichkeit aller Stoffe miteinander ist die prinzipielle Möglichkeit, einen Stoff bei passender Auswahl des Dispersionsmittels allgemein in einen dispersen Zustand zu bringen. Für jeden beliebigen Stoff läßt sich ein zweiter ausfindig machen, in dem derselbe nicht oder nur beschränkt „löslich" ist. Alle speziellen Probleme der sog. „Kolloidsynthese" laufen in diesem Sinne darauf hinaus, die experimentellen Mittel und Wege zu finden, um der in den kolloiden Zustand zu bringenden Phase gerade die Mittelwerte des Dispersitätsgrades, welche für den kolloiden Zustand charakteristisch sind, zu erteilen, oder den letzteren mittleren Zustand bei stetigen Dispersitätsänderungen zu fixieren. Die Frage nach der „allgemeinen Möglichkeit des kolloiden Zustandes für alle Stoffe" steht und fällt aber bereits mit der Anerkennung der letzteren als Einzelfälle disperser heterogener Systeme.

Es ergibt sich weiterhin, daß die oben gegebene Systematik der kolloiden sowie überhaupt dispersen Systeme die Annahme einer grundsätzlichen Unabhängigkeit des kolloiden Zustandes von der speziellen chemischen Beschaffenheit der Phasen schon von vornherein involviert. Denn die Klassifizierung disperser Systeme nach ihrem Dispersitätsgrade und der Formart ihrer Phasen macht von keinerlei chemischen Begriffen Gebrauch, sondern abstrahiert im Gegenteil ausdrücklich von solchen. In diesem Sinne muß die grundsätzliche Allgemeinheit des kolloiden Zustandes als die erste, notwendigste Voraussetzung der ganzen Auffassung kolloider Systeme als disperse heterogene Gebilde von bestimmtem Dispersitätsgrad bezeichnet werden, und ist daher auch in dieser von Wo. Ostwald (1907) vorgeschlagenen Auffassung, die unabhängig von P. P. von Weimarns Untersuchungen ausgearbeitet wurde, enthalten. Allerdings sei betont, daß gerade die schon vor den Untersuchungen des letzteren Forschers weitgediehene induktive Erkenntnis der grundsätzlichen Unabhängigkeit des kolloiden Zustandes von der chemischen Zusammensetzung einer der wesentlichsten Schritte war, der zu der Auffassung der Kolloide als disperse heterogene Systeme geführt hat[1]).

---

[1]) Siehe hierzu P. P. von Weimarn und Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 6, 183 (1910); P. P. von Weimarn, ibidem 7, 155 (1910).

§ 18. Isokolloide.

Vielleicht am schlagendsten läßt sich die vorgetragene Anschauung, gemäß welcher die kolloiden Eigenschaften eines Stoffes nur Zustandseigenschaften desselben darstellen, demonstrieren durch die Betrachtung einer Klasse von Kolloiden, bei welchen sowohl die disperse Phase als auch das Dispersionsmittel dieselbe analytische chemische Zusammensetzung haben. Ja es gibt unter diesen, in jeder Beziehung sehr bemerkenswerten Kolloiden solche, welche aus einem einzigen chemischen Element bestehen, d. h. bei welchem disperse Phase und Dispersionsmittel zwei physikalisch heterogene „Zustandsformen" ein und desselben Elementes sind. Es handelt sich hier um Systeme, die zwar häufig in der Literatur als „kolloid" resp. „kolloid-amorph" bezeichnet werden, deren Zugehörigkeit und Verwandtschaft zu den normalen, d. h. häufigsten Kolloiden anscheinend aber bisher noch nicht klargelegt worden ist. Wir wollen solche Gebilde, in denen disperse Phase und Dispersionsmittel identische, analytische, chemische Zusammensetzung haben, also miteinander isomer sind, als Isokolloide (Isodispersoide) bezeichnen, und können eventuell für die Fälle, in denen ein einziges Element als kolloid-disperses System auftritt, d. h. in allotropen Zuständen, noch den Namen Allokolloid (Allodispersoid) reservieren[1]).

Beispiele für Isodispersoide spez. auch für Isokolloide finden sich nun sehr zahlreich sowohl in der anorganischen als auch in der organischen Chemie. Wie schon in der „Praktischen Einführung" (S. 4) erwähnt, kennzeichnen sich speziell flüssige Kolloide in ihrem allgemeinen physikalisch-chemischen Verhalten dadurch, daß sie zu den sog. „anomalen" Flüssigkeiten gehören. Trotz Übereinstimmung der Elementaranalyse in allen Zustandsformen dieser Gebilde lassen sie sich z. B. durch Destillieren in mehrere Fraktionen teilen resp. haben keine „scharfen" Siedepunkte. Ihre innere Reibung hat sehr häufig einen außerordentlich großen Temperaturkoeffizienten, d. h. ändert sich vielfach sehr stark mit variierender Temperatur (Gemische flüs-

---

[1]) Von den sich anbietenden Vorsilben: „Eu-, Hylo-, Allo-, Auto-, Iso- usw." ist die Form „Iso" vielleicht die empfehlenswerteste.

siger Polymere). Ihre sog. molare Oberflächenenergie, d. h. die Größe $V^{2/3} . \gamma$ (V = Molarvolum = Volum des Molekulargewichtes eines Stoffes in gr; γ = positive Oberflächenspannung) ist kleiner als bei „normalen" Flüssigkeiten (assoziierte Flüssigkeiten).[1]) Ferner lassen sie sich zuweilen durch Zentrifugieren, eventuell auch Filtrieren in eine feste oder doch halbfeste und in eine flüssige Phase zerlegen. Sie zeigen ihre physische Heterogenität auf optischem Wege, indem sie z. B. trüb, opaleszierend sind, eine positive Tyndall-Erscheinung ergeben, und, falls gröbere Dispersoide vorliegen, auch direkt mikroskopisch eine „Struktur" erkennen lassen. Solche Systeme sind z. B. Öle, Wachse, die verschiedenen Kautschukarten, die höheren Fettsäuren, ferner die höher siedenden Fraktionen der Mineralöle[2]), weiterhin sehr wahrscheinlich geschmolzene Salze (die z. B. nach R. Lorenz[3]) stark assoziiert sind) geschmolzene Stoffe anderer Konstitution z. B. Phosphorsäure, arsenige Säure, welche beim Abkühlen die bekannten glasigen Modifikationen ergeben. Letztere Fälle zeigen, daß auch emulsoide Isokolloide auftreten, und es scheint nach den bisherigen Kenntnissen sogar, als wenn der emulsoide Zustand bei Isodispersoiden bei weitem der häufigere ist. Speziell die sog. „Metaformen" von geschmolzenen Verbindungen, die wohl zu unterscheiden sind von den Metaformen gelöster Stoffe wie z. B. der verschiedenen Zinnsäuren, ergeben beim Abkühlen sehr ähnlich wie die typischen Emulsoide Gelatine und Agar Gallerten und Gläser.

Ein besonders instruktives und durchsichtiges Beispiel ist das System Styrol-Metastyrol, das neuerdings von G. Posnjak[4]) ausführlicher in einer sehr interessanten Arbeit untersucht worden ist. Das Styrol, ein Kohlenwasserstoff von der elementaren Zusammensetzung $C_8 H_8$ verwandelt sich beim Stehen spontan in ein Polymerisationsprodukt $(C_8 H_8)n$, das je nach der

---

[1]) Siehe über Einzelheiten die Lehrbücher der physikalischen Chemie, z. B. Wilh. Ostwald, Grundr. d. allgem. Chemie, 4. Aufl. Leipz. 1909.

[2]) Siehe z. B. über die kolloiden Eigenschaften dieser letzteren Stoffe D. Holde, Koll.-Zeitschr. 3, 270 (1908); Z. f. angewandt. Ch. 1908, 2138; J. Schneider u. J. Just, Z. f. wissensch. Mikrosk. 22, 501 (1905).

[3]) R. Lorenz, Z. f. physik. Chem. 70, 236 (1910).

[4]) G. Posnjak, Das Metastyrol und die beiden Distyrole Diss. Leipzig, 1910.

„Polymerisationsstufe“ gallertartige bis glasige Konsistenz annimmt (Metastyrol). Ganz analog wie bei dem Gelatinierungsvorgang etwa von Gelatine (siehe das Kapitel über „Gelatinierung“; Teil III) läßt sich dieser Vorgang messend verfolgen durch Bestimmung der innern Reibung, deren Zunahme den Fortschritt der Polymerisation anzeigt. Hierbei erweist sich in äußerst interessanter Weise (wie übrigens auch bei andern Stoffen), daß außer Wärme auch Belichtung imstande ist, die Polymerisation hervorzurufen (Photopolymerisation). Am Schlusse dieses Vorganges hat das Produkt (Metastyrol) eine harte, glasartige Beschaffenheit, läßt sich pulverisieren usw. Die Mittelstufen zwischen dem flüssigen Styrol und dem festen Metastyrol sind nun nichts anderes als kolloide Lösungen des letzteren im ersteren. „Versetzt man pulverisiertes Metastyrol mit der gleichen Gewichtsmenge Styrol, so wird das letztere allmählich vom Metastyrol aufgesaugt — absorbiert. Das vorher weiße undurchsichtige Pulver wird hierbei zuerst durchscheinend und wandelt sich allmählich in eine homogene, gelatinöse oder gallertartig zähe, durchsichtige Masse um. Wurde das Metastyrol mit weniger Styrol, mit ca. 25% versetzt, so entstand zwar auch eine durchsichtige Masse, aber nicht von zäher, sondern von fester glasartiger Konsistenz“ (G. Posnjak, l. c. S. 14). Diese Vorgänge entsprechen durchaus denen der Quellung von Emulsoiden (siehe das entsprechende Kapitel vorliegenden Buches), und daß bei einem Überschuß des flüssigen Styrols auch streng flüssige kolloide Lösungen zu erhalten sind, geht aus der schon von G. Lemoine[1]) beobachteten unbegrenzten Löslichkeit des Metastyrols in Styrol hervor[2]). —

[1]) G. Lemoine, Compt. rend. 125, 530 (1897); 129, 719 (1899).

[2]) Die verschiedenen Polymerisations- resp. Dispersionszustände des Styrols erhalten sich übrigens auch bei Auflösung in einem chemisch heterogenen Lösungsmittel, z. B. in Tetrachlorkohlenstoff. Dies geht nicht nur aus der Tatsache hervor, daß das Metastyrol wie ein typisches Kolloid in Lösung keine Siedepunktserhöhung zeigt, sondern auch aus der verschieden großen chemischen Reaktionsfähigkeit der verschiedenen Polymerisationsstufen. Nimmt man (prozentisch) gleichkonzentrierte Lösungen von Styrol, glasartigem Styrol und reinem (festen) Metastyrol und versetzt gleiche Volumina z. B. mit einem Tropfen sodaalkalischer Permanganatlösung, so tritt Entfärbung ein 1. bei der Lösung von Styrol in 10 Sek.; 2. bei der Lösung von glasartigem Metastyrol in 40 Sek.; 3. bei der Lösung des pulverförmigen, festen Metastyrols in 650 Sekunden (G. Posnjak, l. c. S. 16).

Der Typus eines Allokolloides ist der Schwefel (neben Phosphor, Selen usw.)[1]). Bekanntlich hat man schon lange als kolloid resp. „kolloidamorph“ den weichen, plastischen, durchscheinend bis völlig durchsichtigen[2]) Zustand bezeichnet, den man beim schnellen Abkühlen von Schwefelschmelzen erhält. Auf Grund zahlreicher Untersuchungen[3]) ist man nun zur Annahme mehrerer sog. allotroper Modifikationen und im speziellen zweier flüssiger Schwefelformen S_λ und S_μ, gezwungen. Vom Schmelzpunkt des reinen kristallisierten Schwefels bis zu 160° erhält man im allgemeinen die Modifikation S_λ (hellgelbe, dünnflüssige Schmelze); bei weiterer Erhitzung wird das System bekanntlich wieder stark viskos, seine Oberflächenspannung steigt wieder, und, wie man durch Abkühlen der Schmelze auf ca. 100° nach den Beobachtungen von Malus, F. Hoffmann und R. Rothe, A. Smiths usw. (siehe Fußnote) makroskopisch feststellen kann, tritt eine zweite flüssige Schwefelphase S_μ auf, die beim Erstarren der Schwefelschmelze den sog. „unlöslichen“ Schwefel ergibt. Zwischen 160° und ca. 270°, in dem Gebiete der erwähnten physikalischen Unregelmäßigkeiten, ist das Gebilde also ein allodisperses System, und es erscheint folgerichtig, daß je nach den Temperaturverbindungen auch ein kolloider Zustand hierbei durchlaufen wird. Hierfür sprechen vor allen Dingen auch die physikalischen Eigentümlichkeiten, die in vielen Beziehungen an emulsoide Kolloide erinnern[4]).

[1]) Auf das große Interesse, das eine Betrachtung der allotropen Zustände des Schwefels unter kolloidchemischen Gesichtspunkten hatte, ist vom Verfasser schon früher hingewiesen worden (Koll.-Zeitschr. 7, 172, 1910).

[2]) Über völlig „glasklaren“ Schwefel siehe P. P. von Weimarn, Koll.-Zeitschr. 6, 250 (1909).

[3]) Siehe die ausführliche Besprechung der einschlägigen Arbeiten bis zum Jahre 1902 in Wilh. Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem. 2. Aufl. II, 2, S. 449ff. Ferner besonders die neueren eingehenden Arbeiten von A. Smiths und Mitarbeitern, Zeitschr. f. physik. Chem. 42, 469 (1903); 52, 602 (1905); 54, 276 (1906); 57, 685, 692 (1907); 61, 200 (1907); F. Hoffmann und R. Rothe, ibidem 55, 113 (1906); 59, 448 (1907). H. R. Kruyt, ibidem 64, 513 (1908), daselbst eine ausführliche Literaturübersicht; 65, 486 (1909) usw.

[4]) Ausführlicheres über diese Analogien beabsichtigt der Verf. a. a. O. mitzuteilen. Hier sei allgemein daran erinnert, daß die Schwefelschmelzen ebenfalls stark an die kritischen Flüssigkeitsgemische (z. B. Buttersäurewasser) erinnern, worauf die Aufmerksamkeit anschei-

Es sei noch erwähnt, daß sich gerade beim Schwefel auch feste hochdisperse Systeme nachweisen lassen, wie z. B. aus

---

nend noch nicht gelenkt wurde. So sind z. B. die Viskositätskurven im anomalen Temperaturgebiet (siehe z. B. L. Rotinjanz, Z. f. physik. Chem. 62, 609 (1908) gestaltlich völlig identisch mit den entsprechenden Reibungskurven wäßriger kritischer Flüssigkeitsgemische (J. Friedländer, ibidem 38, 430 (1901). Ferner sei noch auf das Unzutreffende der Ansicht hingewiesen, daß unterhalb und oberhalb des „Umwandlungspunktes" (ca. 160°) beide flüssige Phasen nicht im Gleichgewicht bestehen „können", da dies der Phasenregel widerspräche (siehe insbesondere H. R. Kruyt, l. c.). Tatsächlich lehrt aber die von Friedländer mit besonderer Sorgfalt festgestellte, anscheinend unbegrenzte Stabilität kritischer Flüssigkeitsgemische in jeder Beziehung, daß auch bei Schwefel prinzipiell „echte" Gleichgewichte, und nicht nur „dynamische" Verzögerungserscheinungen vorzuliegen brauchen. Die Forscher, welche das Vorhandensein von echten Gleichgewichten als der Phasenregel widersprechend für ausgeschlossen halten, vergessen nämlich, daß diese Regel nur dann gilt, wenn die Beschaffenheit der Phasen durch ihre ganze Masse hindurch überall dieselbe ist, oder, um einen Satz von Gibbs selbst anzuführen, wenn „die Änderungen der Anteile der Energie und Entropie, welche von den Trennungsflächen zwischen den heterogenen Massen herrühren, so klein sind im Verhältnis zu den Änderungen der Teile der Energie und Entropie, welche von den Mengen dieser Massen abhängen, daß sie neben den letzteren vernachlässigt werden können; wir wollen mit andern Worten die zur Kapillaritätstheorie gehörigen Betrachtungen ausschließen." (Thermodynamische Studien, Leipzig, 1892, S. 75; siehe insbesondere auch S. 89 und 90, auf welchen die im obigen Satze enthaltene Einschränkung noch ausführlicher begründet wird). Diese von Gibbs also ausdrücklich gemachte Voraussetzung für die allgemeinen Betrachtungen, zu denen auch die Phasenregel gehört, gilt aber, worauf der Verf. schon wiederholt aufmerksam gemacht hat, in dispersen und zumal in kolloiden Systemen selbstverständlich nicht, wie dies von Gibbs selbst mit großem Nachdruck dargelegt worden ist. „Wir gingen in der Tat von der Voraussetzung aus, daß wir den Teil der Energie usw. vernachlässigen könnten, welcher von den Trennungsflächen zwischen den heterogenen Massen herrührt. Nun ist in vielen Fällen und zu manchen Zwecken, wie im allgemeinen, wenn die Massen groß sind, eine derartige Voraussetzung völlig gerechtfertigt, in dem Falle aber solcher Massen, welche in oder zwischen Stoffen von abweichender Natur oder Zustand gebildet werden, und welche im ersten Augenblick ihrer Bildung unendlich klein sein müssen, ist eine solche Annahme ganz unzulässig, da die Oberflächen im Verhältnis zu den Massen als unendlich groß angesehen werden müssen." Die zuweilen aufgeworfene Frage, ob die Phasenregel für Kolloide gilt, ist dahin zu beantworten, daß zwar nicht eine Phasenregel Geltung hat, die nur die Variabeln Konzentration, Druck und Temperatur kennt, wohl aber eine erweiterte Phasenregel, bei der als weitere

den photographischen Untersuchungen von O. Bütschli[1]) und A. Wigand[2]) hervorgeht. Es wäre von großem Interesse, derartige Untersuchungen ultramikroskopisch in das eigentlich kolloide Gebiet hin zu erweitern. Dies ist für die ganz analogen Entmischungserscheinungen des Phosphors unter dem Einflusse intensiven Lichtes[3]) von H. Siedentopf[4]) ausgeführt worden. Bekanntlich wird weißer Phosphor durch Belichtung in roten umgewandelt, unter dem intensiven Lichte eines sog. „Kardioid"-Ultramikroskopes in wenigen Sekunden. Ein erstarrter Tropfen von weißem Phosphor zeigt sich zunächst ultramikroskopisch leer. Fast momentan nach der Belichtung entstehen weiße Submikronen, die wachsen und sich ev. durch Ausläufer zu einer Art Wabenwerk verbinden und schließlich rot werden. Weißer Phosphor mit einem kleinen Gehalt an rotem stellt also nach diesen Untersuchungen zweifellos ein festes, vielleicht zunächst halbflüssiges Allokolloid dar.

§ 19. Die Mannigfaltigkeit des kolloiden Zustandes ein und desselben Stoffes; Beispiel: Kolloides Eis.

Als weiterer Beweis für die grundsätzliche Unabhängigkeit des kolloiden Zustandes vom chemischen Charakter eines Stoffes, zugleich aber auch als eine Demonstration der überaus großen Mannigfaltigkeit der Kolloiderscheinungen bei ein und demselben Stoffe, sollen im folgenden die möglichen und tat-

Freiheit der Dispersitätsgrad des Systems hinzukommt. Handelt es sich übrigens um elektrisch geladene disperse Phasen, so gelten ganz analoge Betrachtungen, die den Einfluß der elektrischen Energie auf das Gleichgewicht des Systems in Betracht ziehen; denn auch die letztere ist bekanntlich nicht (oder nicht immer) eine Funktion der Masse der geladenen Phase. Siehe über die Gültigkeit der Phasenregel in kolloiden Systemen J. M. van Bemmelen, Die Absorption, Ges. Abhandlgn. (Dresden 1910) S. 347ff.; A. Mittasch, Zeitschr. f. physik. Chem. 34, 495 (1900); G. Galeotti, ibid. 54, 727 (1905). — Vgl. die eben erschienene Arbeit von P. Pawlow, ibid. 75, 48 (1910), in welcher die oben angedeutete Erweiterung der Phasenregel tatsächlich vorgenommen wird (Anm. bei der Korrektur).

[1]) O. Bütschli, Untersuchungen über Strukturen. Leipzig, 1898; Die Mikrostrukturen des erstarrten Schwefels, Leipzig, 1900.

[2]) A. Wigand, Zeitschr. f. physik. Chem. 72, 752 (1910).

[3]) Bekanntlich ist auch der Schwefel befähigt, im Lichte allotrope Umwandlungen zu erleiden (Daguin, Lallemand, Berthelot, Rankin usw. siehe H. R. Kruyt, l. c. 1908, S. 543).

[4]) H. Siedentopf, Ber. d. dtsch. chem. Ges. 43, 692 (1910).

sächlich dargestellten kolloiden Zustandsformen des Wassers kurz betrachtet werden. Denn wie schon aus den Kapiteln über den Einfluß des Dispersitätsgrades und der Formart auf den kolloiden Zustand hervorgeht, kann eine chemische Verbindung nicht nur ein Kolloid, sondern eine ganze Anzahl kolloider Systeme ergeben. Wenn die in diesem Buche vertretene Anschauung, nach der nur ein bestimmter mittlerer Dispersitätsgrad dispersen Systemen die Eigenschaft eines Kolloids verleiht, zu Recht besteht, so muß es prinzipiell gleichgültig sein, welchen Stoff man als Paradigma wählt, da auch für die Verbindung H_2O die betreffenden kolloiden Zustandsformen existieren oder herstellbar sein müssen. In der Tat haben dies auch neuere Untersuchungen entweder direkt ergeben oder doch wahrscheinlich gemacht [G. Quincke[1]), P. P. von Weimarn und Wo. Ostwald[2]), H. Schade[3])].

1. Isokolloide von H_2O.

Wir beginnen mit den isokolloiden Zuständen. Hier ergeben sich die folgenden Möglichkeiten:

a) Festes Eis (Dispersionsmittel) + Wasserdampfbläschen von kolloidem Durchmesser (disperse Phase). Wohlbekannt sind gröber disperse Systeme von diesem Charakter, die z. B. bei der künstlichen Darstellung von Eis in Kältemaschinen das milchiggetrübte, weiße Eis (Milcheis) ergeben. Es ist sehr möglich, daß eine genauere Untersuchung etwa der Abhängigkeit der Trübungsstärke resp. des Bläschendurchmessers von den Herstellungsbedingungen uns mit derartigen Systemen auch von kolloidem Dispersitätsgrad bekannt machen wird.

b) Festes Eis (Dispersionsmittel) + Wassertröpfchen von kolloidem Durchmesser (disperse Phase). Für diesen Fall gelten analoge Erwägungen wie unter a (siehe auch G. Quincke, l. c., der diesen Fall als die allgemeinste Strukturform des festen „amorphen" Eises ansieht).

c) Festes Eis (Dispersionsmittel) + festem Eis von kolloidem Dispersitätsgrade (disperse Phase). Daß derartige Sy-

[1]) G. Quincke, Drudes Ann. d. Physik 18, 11 (1905).

[2]) P. P. von Weimarn und Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 6, 181 (1910).

[3]) H. Schade, Koll.-Zeitschr. 7, 26 (1910). — Vgl. übrigens auch die ausgedehnte Diskussion über dasselbe Thema in Trans. Faraday Soc. 6, 71—129 (1910).

steme existieren, geht aus den Untersuchungen von G. Tammann[1]) hervor, der sogar drei bis vier Modifikationen von festem Eis unterscheidet. Auch können nach G. Quincke (l. c.) die den vorigen Systemen entsprechenden Eisformen bei niederen Temperaturen, verschiedener Abkühlungsgeschwindigkeit usw. in die hier behandelten Systeme übergehen.

d) Flüssiges Wasser (Dispersionsmittel) + Wasserdampfbläschen von kolloidem Durchmesser (disperse Phase). Außerordentlich hochdisperse Systeme von diesem Charakter stellen chemisch homogene Flüssigkeiten in der Nähe ihrer kritischen Verdampfungstemperatur dar. Sie erweisen ihre Ähnlichkeit mit kolloiden Systemen durch ihre überaus feine Trübung resp. kräftige Opaleszenz, ihre verschiedene Dichte, entsprechend der Schwere usw.[2]).

e) Flüssiges Wasser (Dispersionsmittel) + flüssigen Wassertröpfchen von kolloidem Durchmesser (disperse Phase). Bekanntlich gehört Wasser zu den stark assoziierten Flüssigkeiten, so daß man vielfach, speziell bei niederen Temperaturen, für die Erklärung seiner Anomalien die Bildung von Komplexen, polymeren Molekülen (Polyhydrolen) angenommen hat (Literatur siehe bei H. Schade). Da neuere Theoretiker diesen Polymerisationen einen solchen Umfang zuschreiben, daß sie direkt von „Tröpfchen“ des Polymers in der nicht assoziierten Flüssigkeit als Dispersionsmittel sprechen, so liegt es nahe, anzunehmen, daß hierbei kolloide Dispersitätswerte erreicht werden können. In der Tat hat H. Schade (l. c.) von diesen Gesichtspunkten aus eine kolloidchemische Konstitutionstheorie des Wassers entwickelt, nach der eine ganze Anzahl Analogien mit Kolloiderscheinungen beim Verhalten dieses Stoffes bestehen (Einzelheiten siehe die zitierte Arbeit). Auch die von P. P. von Weimarn (l. c.) beobachtete Tatsache, daß Wasser bei sehr plötzlichem Abkühlen, z. B. beim Vermischen mit flüssiger Luft zunächst eine weiche, schmierige Konsistenz annimmt, erinnert stark etwa an das Verhalten längere Zeit erhitzter Schwefelschmelzen bei Abkühlung auf 100°, bei der eine Trennung in zwei flüssige Schichten beobachtet wurde (s. S. 131).

---

[1]) G. Tammann, Zeitschr. f. physik. Chem. 69, 569 (1910); 72, 609 (1910); Zeitschr. f. anorgan. Chem. 63, 283 (1909); daselbst weitere Literatur über verschiedene Eismodifikationen.

[2]) Siehe z. B. J. P. Kuenen, Die Zustandsgleichung usw. (Braunschweig 1907) S. 34ff.

f) Flüssiges Wasser (Dispersionsmittel) + festem kolloiddispersem Eise (disperse Phase). Ob für diese Art von Systemen reale, hochdisperse Beispiele existieren, kann nicht mit Sicherheit entschieden werden. Ein entsprechendes grob disperses Gebilde wäre Schnee in Wasser.

g) Wasserdampf (Dispersionsmittel) + Wassertröpfchen von kolloidem Durchmesser (disperse Phase). Beispiele hierfür finden sich ebenfalls bei den kritischen Erscheinungen, nämlich bei der Verflüssigung von Wasserdampf. Derartige allgemein als Nebel bezeichnete Gebilde spielen in der kosmischen Physik als Wolken und in koaguliertem Zustande als Regen eine große Rolle (P. Pawlow)[1].

h) Wasserdampf (Dispersionsmittel) + kolloiddispersem Eis (disperse Phase). Derartige Systeme bilden sich, wenn Wassernebel möglichst schnell unter den Gefrierpunkt des Wassers abgekühlt werden in der Form von sehr feinem Schnee. Optische Eigentümlichkeiten derartiger Zustandsformen, die stark an die entsprechenden Eigenschaften kolloider Systeme, z. B. an den Tyndall-Effekt erinnern, beobachtet man bei der sog. Hofbildung des Mondes in Winternächten. Der Tatsache, daß es sich im Winter um feinste feste Eisteilchen handelt, entspricht die allgemeine Erfahrung, daß die Hofbildung im Sommer (bei Flüssigkeitsnebeln) in der Regel schwächer ist.

2. Chemisch heterogene H_2O-Kolloide.

Besteht nur die disperse Phase aus der Verbindung H_2O, das Dispersionsmittel dagegen aus einem andern chemischen Stoffe, so können augenscheinlich genau wie bei den H_2O-Isokolloiden 8 kolloide Zustandsformen auftreten. Das Wasser muß offenbar in derartigen Systemen nicht oder nur beschränkt molekulardispers löslich sein. Es ist nun nicht schwer, die 8 Möglichkeiten an der Hand der in vorigem Abschnitt gegebenen Reihenfolge durchzudiskutieren und Beispiele für die einzelnen Fälle ausfindig zu machen resp. wenigstens zu konstruieren. Von besonderem Interesse sind hierbei Eiskolloide von der Zusammensetzung Fl + G, Fl + Fl und Fl + F, mit andern Worten kolloide wäßrige „Schäume", Wasseremulsoide und

[1] P. Pawlow, Koll.-Zeitschr. 8, (1911). — Auf die Zugehörigkeit dieser kosmischen Gebilde zu den dispersen und ev. kolloiden Systemen hat übrigens auch schon der Verf. aufmerksam gemacht. Koll.-Zeitschr. 1, 291, 331 (1907), ferner vorl. Buch, 1. Aufl. 1909, S. 96.

Eissuspensoide. Bei den bisher bekannten Beispielen der ersten beiden Klassen scheint es sich wiederum regelmäßig um komplexe Dispersoide zu handeln insofern, als z. B. die Gasbläschen, die man bei plötzlicher Druckverminderung von Wasser-Alkoholgemischen erhält (ein grobes Beispiel bieten etwa Champagner oder Selterswasser), in der Regel mehrere Gase (Wasserdampf, Alkoholdampf, häufig Luft, Kohlensäure usw.) enthalten. Natürlich lassen sich auch eindeutigere Versuchsanordnungen konstruieren[1]). Analog finden sich auch die häufigsten Fälle von hochdispersem flüssigem Wasser in komplexen Systemen (z. B. Phenol-Wasser, Mineralöl-Wasser usw.). Derartige Systeme sind in der Regel ziemlich instabil, und zwar um so instabiler, je reiner die verwendeten Flüssigkeiten sind. Man kann sie weitgehend stabilisieren, indem man Stoffe wie Saponin, Seife, oder auch Gelatine usw. zufügt. Auf die Wirkungsweise dieser Zusätze wird weiter unten, im Kapitel über „Adsorption" näher eingegangen werden.

Schließlich sind in neuerer Zeit auch hochdisperse bis kolloide Systeme von der Zusammensetzung Fl + F, mit andern Worten Eissuspensionen und Eissuspensoide hergestellt worden. Man erhält derartige Systeme, wenn man organische Flüssigkeiten, in denen Wasser nur sehr wenig molekulardispers löslich ist, in wassergesättigtem Zustande möglichst schnell und tief abkühlt. Besonders geeignet hierzu haben sich Äther, Xylol und speziell Chloroform erwiesen. Je nach der Menge gelösten Wassers, der Abkühlungsgeschwindigkeit usw. erhält man verschieden disperse Systeme, deren Trübheit um so geringer, deren Opaleszenz (blau-gelb) um so größer wird, je höher dispers die ausgeschiedene Eisphase ist. Bei längerem Stehen (unter den günstigsten, bisher beobachteten Bedingungen nach ca. 40 Minuten, siehe P. P. von Weimarn und Wo. Ostwald, l. c.) koagulieren diese Gebilde spontan, indem sie sich zuweilen in schneeweißen Flocken als „Rahm" an den Flüssigkeitsspiegel begeben usw. (bezüglich weiterer Einzelheiten siehe die zitierte Arbeit). Auch hier läßt sich durch Zusatz gewisser Stoffe wie Harze, fettsaure Salze usw. zum Dispersionsmittel die Stabilität und auch der Dispersitätsgrad der entstehenden Gebilde wesentlich erhöhen. Immerhin gelingt es beim schnellen

[1]) Über einige Beobachtungen an feinen wäßrigen Schäumen siehe Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 1, 333 (1907).

Abkühlen von wassergesättigtem Chloroform auf ca. —30° Eisdispersoide zu erhalten, welche durch Filtrierpapier Schleicher und Schüll 602, extrahart hindurchgehen und hierdurch zeigen, daß ihre Teilchengröße kleiner als 1 μ ist, mit andern Worten bereits im kolloiden Dispersitätsgebiete liegt. —

Indessen sind auch mit den bisher genannten 16 Fällen die Möglichkeiten der kolloiden Zustandsformen des Wassers keineswegs erschöpft. Oben wurde in S. 39, 51 usw. darauf hingewiesen, daß kolloide Systeme je nach dem Mengenverhältnis von disperser Phase und Dispersionsmittel sehr verschiedene Eigenschaften haben können, und daß speziell extrem verdünnte und konzentrierte Kolloide wesentlich voneinander verschieden sind. Während z. B. manche Kolloide bei sehr kleinem Gehalt an disperser Phase suspensoide Eigenschaften zeigen, haben die konzentrierten Systeme sehr häufig emulsoiden, d. h. gallert- oder glasartigen Charakter. Man kann nun vermuten, daß es sich hier um ein allgemein gültiges Verhalten handelt, und kann darum nach derartigen Zustandsformen bei extremen Konzentrationen auch bei Eiskolloiden suchen. In der Tat sind nun hierhergehörige Beispiele bekannt. So zeigte J. Alexander[1]), daß die unter dem Namen „Sahneneis“ bekannten Gebilde mit größter Wahrscheinlichkeit aus einer ungeheuren Menge hochdisperser Eiskriställchen bestehen, welche in der Sahne, der meist noch eine Spur Gelatine zugesetzt wird, als Dispersionsmittel enthalten sind. Die Menge der Eiskriställchen ist im Vergleich zu der des Dispersionsmittels so ungeheuer groß, daß letzteres ähnlich wie bei feuchtem feinen Sand die festen dispersen Teilchen nur mit einer feinen, aber in sich zusammenhängenden Haut umgibt. Bezüglich entsprechender Gebilde von der Zusammensetzung Fl + Fl siehe die Versuche von Wa. Ostwald[2]), die wenigstens auf grobdispersem Gebiete die Existenzmöglichkeit von Emulsionen, welche die disperse (wäßrige) Phase im Überschuß enthalten, hinweisen. Auch „Schäume“ können in diesen zwei Modifikationen auftreten, einmal als flüssige, durch winzige Bläschen getrübte Gebilde (siehe oben), andrerseits als „steife Schäume“, welche zum größeren Teile aus Dampf, zum kleineren aus dem flüssigen Dispersionsmittel bestehen (stark geschlage-

---

[1]) J. Alexander, Koll.-Zeitschr. 4, 168 (1909); 5, 101 (1909).

[2]) Wa. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 6, 103 (1910).

ner Saponin-, Eiweiß-, Bierschaum usw.) usw. Charakteristisch ist für die meisten dieser Systeme, daß sie ebenfalls nur bei Zusatz gewisser dritter Stoffe einigermaßen stabil sind.

Schließlich sei darauf hingewiesen, daß selbst hiermit die theoretischen Möglichkeiten nicht erschöpft sind. So existieren bekanntlich mehrere feste Modifikationen des Eises, die alle als disperse Phase oder als Dispersionsmittel wenigstens theoretisch auftreten können. Denkt man schließlich an Verbindungen und Elemente, deren Polymorphie noch größer ist (z. B. an die zahlreichen festen, flüssigen und gasförmigen Modifikationen des Schwefels), so wächst augenscheinlich die Zahl der theoretisch möglichen dispersen und kolloiden Zustandsformen ein und desselben chemischen Stoffes in das Unübersehbare.

§ 20. Begriff der Kolloidchemie.

Als wichtigste Folgerung der Erörterungen der vorangehenden Paragraphen ergibt sich, daß es nicht mehr angemessen erscheint, von kolloiden Stoffen im Gegensatz zu kristalloiden Stoffen zu sprechen, wenn man mit dieser Ausdrucksweise die Annahme einer spezifischen Abhängigkeit des kolloiden Zustandes von den individuellen chemischen Eigenschaften der Stoffe verknüpft. Die Kolloidchemie ist dementsprechend auch nicht die Lehre von den **kolloiden Stoffen**, sondern vielmehr die Lehre von dem **kolloiden Zustande** der Stoffe (Wo. Ostwald, 1908). Der Begriff „Kolloid" ist kein chemischer Begriff analog Salz, Säure, Base, Oxydations- und Reduktionsmittel usw., sondern vielmehr ein Begriff, der physikalische Elemente z. B. die mechanischer Heterogenität von ungefähr angebbarem Maße usw. enthält. Der Begriff „Kolloid" entspricht nicht einmal etwa dem des „Niederschlages", da nämlich nur ganz spezielle Formen von Niederschlägen als „kolloide" Bildungen bezeichnet werden. Auch ein Vergleich von „kolloiden" und z. B. „radioaktiven" Stoffen ist wenigstens heute noch nicht angängig, da die radioaktiven Eigenschaften sehr viel enger an die chemische Beschaffenheit geknüpft sind (hohes Atomgewicht usw.), als die kolloiden. Analoge Betrachtungen gelten für eine Parallelisierung des kolloiden und z. B. „flüssigkristallinischen" Zustandes, obschon gerade hier mit dem Fortschritt unserer Kenntnisse die enge Beziehung zwischen chemi-

scher Konstitution und flüssig-kristallinischer Existenzfähigkeit immer lockerer wird[1]). In dementsprechender Weise sind die „Kolloiderscheinungen" streng genommen nicht die Eigenschaften kolloider Stoffe, sondern vielmehr die Eigentümlichkeiten, welche in erster Annäherung beliebige Stoffe aufweisen, wenn sie im kolloiden Zustande beobachtet werden. Der Unterschied zwischen beiderlei Definitionen wird vielleicht klarer beim Vergleich der Kolloidchemie etwa mit der Thermochemie. Ebensowenig wie die letztere die Lehre von „warmen" und „kalten" Stoffen, sondern vielmehr die Lehre von dem Wärmezustand der Stoffe und seinen Veränderungen ist, befaßt sich die Kolloidchemie nicht mit einer Beschreibung der einzelnen kolloiden Stoffe, sondern mit einer Untersuchung der Eigentümlichkeiten, für welche die einzelnen kolloiden Systeme nur Beispiele sind. Mit der eingangs gegebenen Definition der Kolloide ist eine allgemeine Umgrenzung dieser Eigentümlichkeiten erfolgt: es sind die Beziehungen der Oberflächenenergien zu anderen Energiearten, wie sie in besonders charakteristischer Weise in dispersen heterogenen Systemen zutage treten. Durch diese zentrale Stellung der Oberflächenenergien erscheint die Kolloidchemie als ein Zweig der physikalischen Chemie, der einer Elektrochemie, Thermochemie, Photochemie, Radiochemie usw. koordiniert ist, Wissenschaften, die ebenfalls die Beziehungen einer, nämlich der im Namen hervorgehobenen Energieart zu anderen Energiearten zum Gegenstand haben. Man hat dieser Sachlage dadurch Rechnung zu tragen versucht, daß man die Lehre von den Eigenschaften disperser Systeme als Kapillarchemie (Freundlich), Stratochemie (Drucker), Mikrochemie (Wilh. Ostwald) usw. bezeichnet hat. Da sich gegen die meisten dieser Bezeichnungen Einwände sprachlicher und sachlicher Natur erheben lassen, so soll in vorliegendem Buch der historisch wie sachlich weitgehend zu rechtfertigende Name „Kolloidchemie" beibehalten werden.

---

[1]) Man denke an die neuerdings gefundenen „anorganischen" flüssigen Kristalle, H. Stoltzenberg und M. E. Huth, Z. f. physik. Chem. 71, 641 (1910) usw.

II. Teil.

Spezielle Kolloidchemie.

A. Die allgemeinen physikalisch-chemischen Eigenschaften der Kolloide.

Fünftes Kapitel.

Mechanische Eigenschaften kolloider Systeme.

I. Volum- und Massenverhältnisse in Kolloiden.

§ 21. Volum- und Dichteverhältnisse in Kolloiden.

1. Volumverhältnisse kolloider Systeme; Kompressibilität.

In einem der vorhergehenden Paragraphen (§ 14) wurde auf die Tatsache hingewiesen, daß die Grenzfläche zweier Phasen (z. B. die Grenzfläche flüssig-gasförmig) der Sitz besonderer Eigenschaften ist, von denen man weiß, daß sie sich nur bis zu gewissen sehr kleinen Schichttiefen, den „molekularen Wirkungssphären", erstrecken. Trotz der geringen Dicke dieser Schichten muß man annehmen, daß die Grenzfläche nicht etwa die Eigenschaften einer „Schale", d. h. die Natur eines durch scharfe Sprünge von den übrigen Teilen der Phasen abgesetzten Gebildes besitzt, sondern es ergibt sich auf Grund besonders rechnerischer Erwägungen[1]), daß innerhalb der Berührungsschicht eine stetige Veränderung der Eigenschaften stattfindet, die assymptotisch nach dem Inneren der Phasen zu verläuft. Abgesehen nun davon, daß diese Grenzflächen der Sitz der Oberflächenenergien sind, müssen wir annehmen, daß auch der hydrostatische Druck und mit ihm zusammenhängende Eigenschaften wie insbesondere das Volum und die Dichte verschieden sind von den entsprechenden Werten im Innern der Phasen. Ebenfalls wurde schon darauf hingewiesen, daß diese Unterschiede, die bei grob dispersen Systemen experimentell nur schwierig nachzuweisen sind, sich beträchtlich summieren müssen in Systemen, die verhältnismäßig viel „Berührungsschicht" enthalten, d. h. also be-

---

[1]) Siehe z. B. van der Waals und Kohnstamm, Lehrb. der Thermodynamik I, § 64ff. sowie besonders die hier zitierten Arbeiten von Hulshof.

sonders in dispersen heterogenen Systemen, in welchen neben der absoluten Oberflächenentwicklung besonders die große spezifische Oberfläche eine so wichtige Rolle spielt. Der Zusammenhang zwischen der spezifischen Oberfläche und den Volumverhältnissen in kolloiden Systemen wird hierbei durch das Auftreten des Kapillar- oder Krümmungsdruckes geschaffen (siehe S. 112).

Aus der Rolle der stetigen Variation der Eigenschaften der Berührungsschicht sowie aus der Wirkung des Krümmungsdruckes ergibt sich nun zunächst die Folgerung, daß das Volum eines Dispersoids nicht gleich dem arithmetischen Mittel der Volumina von disperser Phase und Dispersionsmittel zu sein braucht. Im allgemeinen werden dabei die beobachteten Werte kleiner als das arithmetische Mittel sein, entsprechend der Annahme, daß in der Regel die Wirkungen des positiven Krümmungsdruckes die des negativen überwiegen (siehe S. 112; aus den hier angestellten Erörterungen ergibt sich, daß die Theorie auch Dilatationen voraussehen läßt). Der Grad dieser Kontraktion hängt, abgesehen von der Größe des positiven Krümmungsdruckes, offenbar besonders von der Kompressibilität resp. Dilatationsfähigkeit („Zugfestigkeit") beider Phasen ab, insofern als ein großer Kompressibilitäts- oder Dilatationskoeffizient das Entstehen von Volumveränderungen begünstigt.

Es erscheint daher von weitgehenderem Interesse, sich die Kompressibilitätskoeffizienten kolloider Lösungen zu vergegenwärtigen. Zu beachten ist zunächst, daß in einem Kolloid (und allgemein in einem Dispersoid) theoretisch drei Kompressibilitäten zu unterscheiden sind: die Zusammendrückbarkeit des Dispersionsmittels, die der dispersen Phase und schließlich die des gesamten Systems. Erstere und letztere lassen sich durch die gewöhnlichen physikalischen Methoden bestimmen, die zweite Größe aus den andern beiden durch Rechnung finden. Von dem unmittelbarsten Interesse ist die Kompressibilität des gesamten Kolloids, verglichen mit der des reinen Dispersionsmittels. Man kann erwarten, daß die Kompressibilität eines Kolloids ebenfalls wie bei Molekulardispersoiden im allgemeinen kleiner sein wird als die Kompressibilität des reinen Dispersionsmittels, und daß dieselbe abnehmen wird mit steigender Kolloidkonzentration. Allerdings aber läßt sich weiterhin vermuten, daß die Verhältnisse

komplizierter sein werden bei Emulsoiden als bei Suspensoiden, und daß im speziellen die Kurve, welche die Konzentration des Kolloids mit seiner Zusammendrückbarkeit verknüpft, bei Emulsoiden im Gegensatz zu den Suspensoiden keine Gerade sein wird. Dies folgt schon aus der Tatsache, daß die entsprechende Funktion bei molekular- und iondispersen Systemen nicht linear ist, sondern, wie z. B. aus den Untersuchungen von W. Röntgen und Schneider[1]), H. Gilbaut[2]) usw. hervorgeht, eine annähernd hyperbolische

Fig. 17.



Kompressibilität von NaCl-Lösungen variierender Konzentrationen von 0—26,22 % (nach H. Gilbaut).

Kurve darstellt, die sich völlig analog der Dichtekurve (siehe Fig. 20) mit steigender Konzentration immer weiter von der Geraden entfernt. Fig. 17 stellt diese Abhängigkeit für NaCl nach den Versuchen von H. Gilbaut (l. c.) dar. Ein entsprechendes Verhalten ist aber bei den schon oft erwähnten engeren Beziehungen zwischen Molekulardispersoiden und Emulsoiden auch bei letzteren zu erwarten.

Weiterhin wäre zu vermuten, daß elektrisch geladene

[1]) W. Röntgen u. Schneider, Wiedem. Ann. d. Physik 29, 165 (1886).

[2]) H. Gilbaut, Z. f. physik. Chem. 24, 385 (1897).

oder ionisierte Kolloide (siehe Kap. 8) die Kompressibilität des reinen Dispersionsmittels stärker herabsetzen werden als nicht geladene, da z. B. die Kompressibilität des Wassers nach Guinchant[1]) durch Nichtelektrolyte sehr viel weniger herabgesetzt wird als durch Elektrolyte. —

Von den keineswegs zahlreichen Messungen dieser Größen bei Kolloiden sind zunächst die von G. de Metz[2]) besonders hervorzuheben. Nachstehende Tabelle 3 gibt eine Auswahl aus seinen anscheinend sehr sorgfältigen Bestimmungen. Zum Vergleich sind auch die Messungen für Wasser und einige andere nicht kolloide Flüssigkeiten herangezogen worden. Die Tabelle zeigt, daß die Kompressibilität der Kolloide (wenigstens der bisher untersuchten Emulsoide) nicht eindeutig verschieden ist von der anderer, nicht kolloider Flüssigkeiten. So ist zwar Kollodium doppelt so leicht zusammendrückbar wie Wasser, indessen zeigt auch kristallisierbares Benzol einen abnorm hohen Koeffizienten. Bei Hydrosolen findet man, mit Ausnahme des gelatinierenden Leimes ganz analog wie bei den molekulardispersen wäßrigen Lösungen in der Regel eine Abnahme des Kompressibilitätskoeffizienten verglichen mit dem des reinen Dispersionsmittels. Dieselbe Regel scheint für Benzolosole zu gelten, wie aus dem Vergleich der Werte für reines Benzol und für Kanadabalsam in Benzol hervorgeht.

Tabelle 3.
Kompressibilitätskoeffizienten kolloider Lösungen (nach G. de Metz).

Substanz	Spezif. Gewicht	Kompressibilitätskoeffizient (absoluter) $k \cdot 10^{-6}$
Nicht gelatin. Leim . .	1.053 (14.8°)	44.337 (12.18°)
Gummiarabic. in Wasser	1.041 (14.0°)	44.593 (14.84°)
Gelatinierender Leim* .	1.005 (18.2°)	48.388 (11.67°)
Kanadabalsam in Benzol	0.950 (15.0°)	57.205 (14.90°)
Collodium duplex . . .	0.807 (15.0°)	97.433 (14.85°)
Natrius-Wasserglas . .	1.345 (14.5°)	25.509 (14.64°)
Wasser, dest.	1 (15.0°)	**47.430** (12.58°)

*) Die Kompressibilität ist mit der Zeit veränderlich (siehe Text.)

[1]) Guinchant, Compt. rend. 132, 469 (1901).

[2]) G. de Metz, Wiedem. Ann. d. Physik 35, 497 (1888); siehe weiterhin G. Quincke, ibid. 19, 401 (1883); E. H. Amagat, Ann. chim. et phys. (5) 11, 535 (1877).

Substanz	Spezif. Gewicht	Kompressibilitätskoeffizient (absoluter) $k \cdot 10^{-6}$
Zucker in Wasser . .	1.350 (13.5°)	20.827 (14.80°)
Metaphosphorsäure in Wasser	1.545 (13.5°)	19.663 (14.68°)
Glycerin	1.245 (16.5°)	22.128 (14.92°)
Benzol (kristallisiertes) .	0.882 (18.2°)	74.690 (4.77°)
Flüssiges Paraffin . . .	0.860 (17.0°)	62.865 (14.84°).

Ein besonders interessantes Verhalten zeigt gelatinierender Leim, insofern als hier die Kompressibilität abnimmt mit der Zeit. So hatte nach G. de Metz (l. c.) eine 2proz. Gelatinelösung bei der ersten Messung eine Kompressibilität von 51.42 ($\times 10^{-6}$), 3 Stunden später eine solche von 49.73, und 2 Tage darauf eine solche von 48.44. Der Wert näherte sich mit andern Worten während des Erstarrens immer mehr dem des reinen Dispersionsmittels (Wasser). Diese Beobachtung ist offenbar von großem Interesse für die Theorie der sog. „Gelatinierung" von Emulsoiden (siehe Teil III des vorl. Buches).

Einige weitere Kompressibilitätsmessungen sind von C. Barus[1]) angestellt worden. Barus maß die Längenabnahmen kleiner Flüssigkeitssäulchen in Glaskapillaren bei verschiedenen Drucken. Die Kompressibilität ergibt sich dabei (in erster Annäherung) als die beobachtete Längenabnahme dividiert durch die Gesamtlänge des Flüssigkeitsfadens $\left(=\frac{l}{L}\right)$. Folgende Tabelle gibt einige Resultate.

Tabelle 4.

Kompressibilität kolloider Lösungen (nach C. Barus).

T = 23°; L = 17.4 cm; p = Atm. Wasser		T = 22°; L = 12.3 cm; p = Atm. nat. Hühnereiweiß	
p	$\frac{l}{L}$	p	$\frac{l}{L}$
0	0.0000	0	0.0000
83	0.0037	81	0.0039
160	0.0075	128	0.0061
226	0.0108	191	0.0093

[1]) C. Barus, Sillim. Amer. Journ. Scienc. (4) 6, 285 (1898); siehe auch ibidem (3) 41, 110 (1891), Kompressibilität von Glas.

Wasser T = 100°; L = 18.1 cm; p. = Atm.		Gelatine 10% T = 100°; L = 21.1 cm; p = Atm.	
p	$\frac{1}{L}$	p	$\frac{1}{L}$
0	0.0000	0	0.0000
83	0.0046	116	0.0058
180	0.0098	211	0.0100
244	0.0133	282	0.0133

Äther T = 29°; L = 14.37 cm; p = Atm. (bei p = 20)		5% Kautschuk in Äther T = 23.9°; L = 7.72 cm; p = Atm. (bei p = 20)	
p	$\frac{1}{L}$	p	$\frac{1}{L}$
20	0.0000	45	0.005
100	0.0137	123	0.017
200	0.0291	195	0.027
300	0.0423	286	0.038
400	0.0540	—	—

T = 100°; L = 16.85 cm; p = Atm. (bei p = 10)		T = 100°; L = 8.93 cm; p = Atm. (bei p = 10)	
p	$\frac{1}{L}$	p	$\frac{1}{L}$
10	0.0000	57	0.021
100	0.0357	148	0.051
200	0.0653	221	0.071
300	0.0876	298	0.088
400	0.1060	—	—

Es ergibt sich aus diesen Zahlen[1]), daß zwar die Unterschiede im Verhalten von Kolloiden und ihrem reinen Dispersionsmittel gering sind (verglichen namentlich mit den entsprechenden Variationen bei Molekulardispersoiden), daß aber z. B. Gelatine bei 100° bis ca. 10% weniger kompressibel ist als reines Wasser (siehe Fig. 18). Dieser letztere Unterschied überschreitet wesentlich etwaige Versuchsfehler. Zum Vergleiche ist schließlich noch eine Messungsserie von H. Gilbaut (l. c. 422) über die Kompressibilität von 30%iger Jodkaliumlösung bei 20° mit in Fig. 18 eingezeichnet worden.[2])

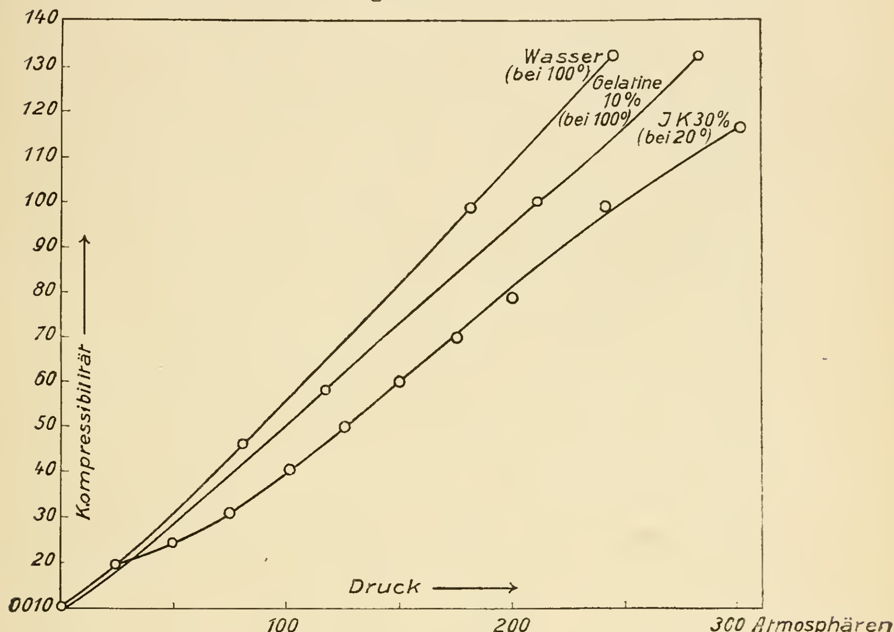
[1]) Weitere Zahlen z. B. über die Kompressibilität von koaguliertem Eiweiß usw. siehe die zit. Originalarbeit von C. Barus.

[2]) Die zur Fig. 18 benutzten Zahlen wurden nach der Tabelle auf S. 422 (H. Gilbaut, l. c.) umgerechnet auf die Werte von $\frac{v}{V}$ (entsprechend von Barus verwendeten Werten $\frac{1}{L}$).

Eine eingehendere Untersuchung der Kompressibilität suspensoider und emulsoider Systeme, namentlich ihrer Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur[1]) wäre in vieler Hinsicht interessant. Allerdings müßten genauere Methoden als z. B. die von Barus angewandten, etwa die von Amagat und Gilbaut benutzt werden.

Auf die Kompressibilität von Gallerten spez. bei mechanischer Beanspruchung derselben kann erst später, nach

Fig. 18.



Kompressibilität von Dispersoiden (nach C. Barus und H. Gilbaut).

Betrachtung der allgemeinen Eigenschaften dieser Gebilde näher eingegangen werden (siehe Teil III).

2. Dichte und Räumlichkeit kolloider Systeme. Die nächste Folgerung einerseits aus der Existenz des Kapillardruckes, andrerseits aus dem Vorhandensein von Kompressibili-

[1]) Die Temperaturabhängigkeit der Zusammendrückbarkeit von Gelatinelösungen ist ebenfalls schon von Barus (l. c.) untersucht worden, ohne daß die Messungen, nach seinem eigenen Urteil, irgendwelche entscheidende Folgerungen ev. auf eine Eigenart der kolloiden Lösungen zuließen.

tät ist die, daß die Dichte (das spezifische Gewicht $= \frac{\text{Gewicht}}{\text{Volum}}$) oder die Räumigkeit (das spezifische Volum $= \frac{\text{Volum}}{\text{Gewicht}}$) kolloider Systeme andere Werte hat, als sie gemäß dem arithmetischen Mittel von disperser Phase und Dispersionsmittel berechnet werden können. Speziell beim Vorhandensein eines positiven Kapillardruckes (der Folgeerscheinung der positiven oder kontraktiven Oberflächenspannung) läßt sich nach dem Vorgange von Wilh. Ostwald[1]) eine solche Dichteänderung auch rechnerisch vorausbestimmen, falls man Teilchengröße, Oberflächenspannung und Kompressibilität kennt. Nach dieser Rechnung (Einzelheiten müssen l. c. eingesehen werden) ergibt sich z. B., daß Wassertröpfchen von etwa 3μ eine um 0.00005 größere Dichte haben müssen als Wasser „in Masse". Dieser zunächst sehr geringe Betrag nimmt, wie nach den Ausführungen über die Rolle der spezifischen Oberfläche hervorgeht (siehe S. 88), sehr schnell zu bei weiterer Verteilung, und erreicht bei Wassertröpfchen von etwa 0.03μ, d. h. also bei Tröpfchen von kolloidem Dispersitätsgrade bereits ca. ein halbes Prozent der Teilchendichte. Es ergibt sich weiterhin aus dieser Überlegung, daß namentlich bei der Entstehung kolloider Gebilde aus nicht oder grob dispersen Systemen, also bei der kolloiden „Auflösung" oder bei den hiermit aufs engste verknüpften Erscheinungen der Quellung von Emulsoiden (siehe den III. Teil des Buches) derartige Dichteänderungen beobachtet werden müssen.

In der Tat sind solche Variationen vielfach aufgefunden worden. Für Dichteänderungen in suspensoiden Systemen können z. B. die Versuche von G. Rose[2]) angeführt werden. Dieser Forscher fand für Gold von verschiedenem Dispersitätsgrad folgende Werte: geschmolzen und gepreßt 19,33; mit Oxalsäure gefällt 19,49; mit Eisenvitriol gefällt 19,55 bis 20,71. Mit Eisenvitriol wurde das Gold als feinstes Pulver erhalten, mit Oxalsäure in Form von Blättchen. Ebenso gab reiner Schwerspat in Stücken 4,48, gefällter schwefelsaurer Baryt dagegen 4,521 und 4,535. Die von J. P. Cholodny[3]) bei kolloidem

[1]) Wilh. Ostwald, Grundr. d. allg. Chem. 4. Aufl. 1910, S. 533.
[2]) G. Rose, Poggendorfs Ann. 73, 1 (1848).
[3]) J. P. Cholodny, Koll.-Zeitschr. 2, 19, 340 (1907).

Selen und Silber angestellten Messungen ergaben ebenfalls entsprechende, wenn auch nur kleine Unterschiede. Wie erwähnt, kommt die Kompressibilität der betreffenden Stoffe bei der Untersuchung des Einflusses der Dispersität auf ihre Dichte wesentlich in Betracht, und wegen ihres normalerweise geringen Wertes werden im allgemeinen nur kleine Variationen bemerkbar sein.

Was den Einfluß suspendierter fester Partikel auf die Dichte und den Auftrieb in einer Flüssigkeit anbetrifft, so liegen hier sehr verwickelte Verhältnisse vor[1]). Allgemein läßt sich nur sagen, daß die Berechnung der Dichte gemäß dem arithmetischen Mittel sich um so mehr der Beobachtung anschließt, je höher dispers der feste Stoff zerteilt ist. Indessen gilt diese Regel vermutlich nur bis zu relativ geringen, mittleren Dispersitätswerten, da z. B. im kolloiden Zerteilungsgebiete, wie gezeigt, deutliche Abweichungen zutage treten. Es wäre offenbar von großem Interesse, eine Messungsserie über die Abhängigkeit der Dichte eines Dispersoids von seinem Dispersitätsgrade anzustellen.

Weitaus mehr Messungen liegen über Dichteänderungen bei emulsoiden Systemen vor. Schon H. Quincke[2]) fand z. B. durch direkte Beobachtung im Dilatometer, daß ein System trockenes Eiweiß-Wasser (100 g Eiweiß + 163.9 ccm Wasser) nach 36 Stunden eine Volumabnahme von 4.175 ccm, in einem anderen Falle (100 g Eiweiß + 144.77 ccm Wasser) eine solche von 5.168 ccm erfahren hatte. Das ist im letzteren Falle eine Volumkontraktion von über 3.5 %. Ferner betrug die Dichte von Knorpelstücken trocken und wasserhaltig (berechnet nach dem arithmetischen Mittel)

trocken	wasserhaltig beob.	wasserhaltig ber.
1.407	1.0892	1.0826
1.368	1.1124	1.109

Ähnliche Untersuchungen sind dann u. a. von Chr. Lüdeking[3]) an Gelatinegallerten und von H. Rodewald[4]) an Stärke angestellt worden. Folgende Tabellen geben einige Beispiele.

[1]) Siehe z. B. die neuere Arbeit von B. Löffler, Drudes Ann. d. Physik. 23, 3 (1907).

[2]) H. Quincke, Pflügers Arch. f. Physiol. 3, 332 (1870). — Noch früher sind übrigens von W. Schmidt, Poggend. Ann. 114, 337 (1861) Dichtebestimmungen an Kolloiden vorgenommen worden.

[3]) Ch. Lüdeking, Wiedem. Ann. d. Physik. 35, 552 (1888).

[4]) H. Rodewald, Z. f. physik. Chem. 24, 193 (1897).

Tabelle 5.

	D gef.	D berechn.	Diff.
10 % Gelatine	1.069	1.0412	0.028
20 % „	1.135	1.203	0.032
50 % „	1.242	1.206	0.036

Berechnet man aus diesen Zahlen die Volumwerte eines Kubikzentimeters Wasser nach der Kontraktion, so erhält man

bei 10% Gelatine 0,96069 ccm
„ 25% „ 0,93748 „
„ 50% „ 0,90201 „

Dabei ist allerdings angenommen worden, daß nur das Wasser, nicht die Gelatine komprimiert wird, ein Verfahren, das jedenfalls nur in erster Annäherung richtig ist.

Es ergibt sich schon aus diesen Versuchen, daß die Kontraktion eine um so stärkere ist, je konzentrierter das System ist. Dies geht noch deutlicher aus den Versuchen von H. Rodewald über die Volumkontraktion bei der Wasseraufnahme der Stärke hervor (siehe Tab. 6 und Fig. 19)[1]. Auch hier nimmt die Volumkontraktion absolut zu mit der Konzentration, nur daß in diesem Falle (siehe Tabelle) die Konzentrationen nicht auf die disperse Phase (Stärke), sondern

Tabelle 6.

Volumkontraktion des Systems Stärke—Wasser (bezogen auf die Volumkontraktion der Stärke) nach H. Rodewald.

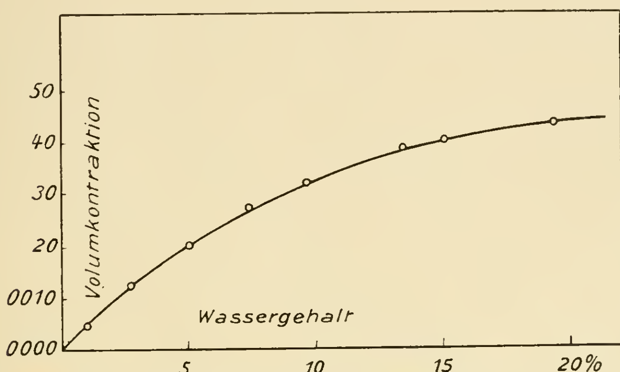
Wassergehalt der Stärke in %	Räumigkeit der Stärke $\left(\frac{\text{Volum}}{\text{Gewicht}}\right)$	Volumkontraktion der Stärke = Differenz der Räumigkeiten v. trockner u. feuchter Stärke
0	0.72 585	—
1.17	.72 124	0.00 461
2.69	.71 319	.01 266
5.02	.70 486	.02 099
7.40	.69 881	.02 704
9.70	.69 344	.03 241
13.41	.68 727	.03 858
14.95	.68 555	.04 030
19.24	.68 151	.04 434
maximal	.67 273	.05 312

[1]) Die in der Tabelle und in der Figur gegebenen Zahlen sind z. T. nach den Messungen von Rodewald umgerechnet worden.

auf das Dispersionsmittel (Wassergehalt) bezogen worden sind. Gleichzeitig geht aber aus Fig. 19 hervor, daß die Volumkontraktionen relativ am größten sind beim kleinsten Wassergehalt, d. h. daß die ersten Feuchtigkeitsmengen eine relativ größere Kontraktion erfahren als die weiteren. Dies zeigt die zur Abszisse konkav gekrümmte Form der Kurve. Es sei betont, daß schon J. M. van Bemmelen ausführlich auf diese Verhältnisse anläßlich der Wasseraufnahme anorganischer Gele hingewiesen hat[1]).

Bei molekular- und supermolekulardispersen Systemen

Fig. 19.



Abhängigkeit der Volumkontraktion vom Wassergehalt bei der Wasseraufnahme der Stärke. (Berechnet nach Messungen von H. Rodewald.)

schließen sich hier die wohlbekannten Kontraktionen beim normalen Lösungsvorgang an. Besonders sind hier die bei elektrolytischer Auflösung erfolgenden, weitgehenderen, sog. „Elektrostriktionen" zu nennen[2]). Ob auch auf rein mechanischen Wirkungen beruhende Dilatationen allgemein bei dispersen Systemen vorkommen, kann zurzeit nicht mit Sicherheit entschieden werden, da bei Dispersionsvorgängen, die mit Volumvergrößerungen verbunden sind, z. B. bei der Auflösung von Ammoniumsalzen in Wasser, sehr wahrscheinlich auch chemische und elektrochemische Veränderungen der dispersen Phase stattfinden.

---

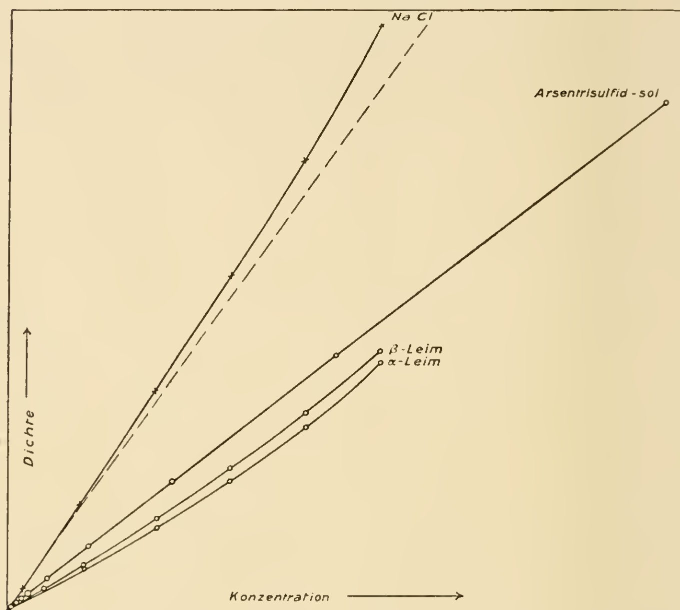
[1]) J. M. van Bemmelen, Ges. Abhandl. Dresden 1910, S. 275, 458ff. etc.

[2]) Näheres hierüber siehe die Lehrbücher der physikalischen Chemie.

3. Konzentrationsfunktion der Dichte bei kolloiden Systemen.

Untersucht man die Abhängigkeit der Dichte von der Konzentration bei Kolloiden, so zeigen die nicht gerade zahlreichen bisherigen Resultate einen sehr interessanten Unterschied zwischen suspensoiden und

Fig. 20.



Abhängigkeit der Dichte von der Konzentration bei Kolloiden.

emulsoiden Systemen. Die in Tab. 7 und Fig. 20 wiedergegebenen Zahlen nach S. E. Linder und H. Picton[1]) und G. Quincke[2]) ergeben zunächst, daß in suspensoiden Systemen die Dichte streng proportional der Konzentration sich ändert, daß mit andern Worten die Funktion Dichte-Konzentration hier eine lineare und die entsprechende Kurve eine Gerade ist. Fig. 20 zeigt, wie genau tatsächlich beim suspen-

---

[1]) S. E. Linder und H. Picton, Journ. Chem. Soc. 67, 71 (1895).

[2]) G. Quincke, Drudes Ann. d. Physik 9, 800 (1907); 10, 486, 509ff. (1903).

soiden Arsentrisulfidsol die lineare Beziehung gilt. Im Gegensatz hierzu zeigen die Dichte-Konzentrationskurven für Gelatine eine deutliche Krümmung konkav zur Ordinatenachse. Die Dichte nimmt also bei kleinen Konzentrationen verhältnismäßig langsamer zu als bei höheren. Hiermit würde sich ein neuer und wichtiger Unterschied zwischen Suspensoiden und Emulsoiden ergeben, und es wäre augenscheinlich von mehrfachem Interesse, durch ausgedehntere Versuchsserien diese bemerkenswerte Tatsache zu erhärten und zu erweitern. Noch deutlicher als die graphische Darstellung vermag die rechnerische Betrachtung diese Krümmung zu zeigen. Bestimmt man nämlich für gleiche Konzentrationszunahmen die entsprechenden Dichtezunahmen, so ergibt sich, daß diese bei den aufgeführten Kolloiden regelmäßig zunehmen mit wachsender Konzentration (siehe die dritte Spalte unter △). Bei einer genaueren Bestimmung der Dichtekonzentrationsfunktion bei Kolloiden wäre auf diesen empfindlicheren rechnerischen Nachweis besonderer Wert zu legen.

Tabelle 7.

Konzentrationsfunktion der Dichte in kolloiden Lösungen.

Arsentrisulfid-sol (S. E. Linder und H. Picton)		α-Leim (Gelatine) (nach G. Quincke)			β-Leim (nach G. Quincke)			NaCl nach Karsten*)		
Konzentr.	Dichte	Konz.	Dichte	△	Konz.	Dichte	△	Konz.	Dichte	△
0.0172%	1.000 137	5%	1.014	28	5%	1.014	30	1%	1.0064	355
0.0344%	1.000 267	10%	1.028		10%	1.030		5%	1.0355	
0.0688%	1.000 535	20%	1.054	26	20%	1.060	30	10%	1.0726	371
0.1375%	1.001 050	30%	1.088	34	30%	1.094	34	15%	1.1105	379
0.275%	1.002 110	40%	1.122	34	40%	1.132	38	20%	1.1407	392
0.550%	1.004 200	50%	1.166	44	50%	1.172	40	25%	1.1904	407
1.100%	1.008 435	Kieselsäure			Tannin (wässrig)			*) Aus Landolt-Börnstein (Physik.-chemisch. Tab. 3. Aufl. S. 322 (bei 15°).		
2.200%	1.016 880	(nach G. Quincke)			(nach G. Quincke)					
4.400%	1.033 810	1%	1.005	29	2.5%	1.0101	200			
		3%	1.017		5%	1.0200				
		5%	1.029		10%	1.0409	209			
		10%	1.059	30						

Es ist weiterhin von Wichtigkeit, hervorzuheben, daß bei Molekulardispersoiden, speziell bei Elektrolyten, die Dichte-Konzentrationskurve ebenfalls eine zur Dichteachse konkav Ge-

krümmte darstellt (siehe NaCl in Tabelle 7 und Figur 20). Dies geht schon daraus hervor, daß die Volumkontraktion beim Verdünnen z. B. von Salzlösungen am ausgeprägtesten bei konzentrierten Lösungen ist, und um so kleiner wird, je größer die Verdünnung wird. Wenn also eine konzentrierte Salzlösung auf die Hälfte verdünnt wird, mit dieser wiederum das Gleiche geschieht und so fort, so sind die eintretenden Volumverminderungen um so kleiner, je weiter die Verdünnung bereits fortgeschritten war. Dies entspricht offenbar völlig den in Fig. 20 wiedergegebenen beiden gekrümmten Kurven. Andrerseits ergibt sich hier wiederum eine interessante Parallele zwischen den Eigenschaften von Emulsoiden und molekulardispersen Lösungen von Salzen usw., wie denn derartige Ähnlichkeiten auch schon früher besprochen worden sind, sowie auch in der Folge noch häufig auftreten werden.

Die älteren Messungen von W. Schmidt (l. c.) und Ch. Lüdeking (l. c.) sind zweifellos an so unreinem Material angestellt, daß sie hier nicht in Betracht gezogen werden können. So beträgt z. B. nach Lüdeking die Dichte einer 20proz. Gelatinelösung 1.130, während sie von Quincke für dieselbe Konzentration zu nur 1.054 gefunden wurde. Dies zeigt selbst bei Berücksichtigung des Umstandes, daß möglicherweise verschiedene Temperaturen benutzt wurden, daß Lüdeking eine sehr viel salzreichere Gelatine verwandte als Quincke. Immerhin wäre eine Messung der Konzentrationsfunktion bei bekanntem Salzgehalt möglicherweise von Interesse für die Theorie der sog. „innern Zustandsänderungen", d. h. für die gegenseitige Beeinflussung von Gelatine und gelösten Salzen.

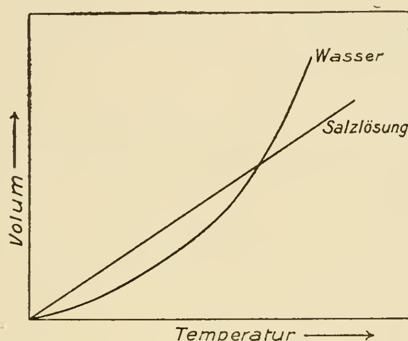
4. Thermischer Ausdehnungskoeffizient bei Kolloiden.

Für den thermischen (kubischen) Ausdehnungskoeffizienten von Kolloiden lassen sich völlig analoge Betrachtungen anstellen. Auch hier kann man zunächst vermuten, daß kolloide Lösungen sich in erster Annäherung analog Molekulardispersoiden verhalten werden, nur daß einerseits die absoluten Beträge der Änderungen in den Konstanten des reinen Dispersionsmittels bei Kolloiden nicht so groß sein werden wie bei Molekulardispersoiden, und daß weiterhin Emulsoide molekular- und iondispersen Systemen näher kommen werden als Suspensoide.

Im speziellen sei darauf hingewiesen, daß die Volumver-

änderung des reinen Wassers über 4° bei Temperaturerhöhung eine deutlich zur Temperaturachse konvex gekrümmte Linie darstellt, und daß bei Salzlösungen die Krümmung immer schwächer wird, um bei hohen Konzentrationen in eine fast geradlinige Kurve überzugehen.[1]) Weiterhin dehnen sich, entsprechend dieser Kurvenform, molekulardisperse wäßrige Systeme bei niederen Temperaturen stärker aus als reines Wasser, dagegen schwächer bei höheren Temperaturen, so daß es mittlere

Fig. 21.



Schema der Temperaturausdehnung von Wasser und Salzlösung.

Temperaturen gibt, bei denen der Ausdehnungskoeffizient der Lösung gleich dem des reinen Dispersionsmittels ist. Die Kurven der Lösung und des reinen Dispersionsmittels schneiden sich also, wie dies in Fig. 21 schematisch dargestellt worden ist. Für NaCl beträgt diese Temperatur etwa 55°. Dabei ist nach M. P. de Heen[2]) dieser Punkt nur von der Natur des Salzes, nicht aber von seiner Konzentration abhängig. Es wäre offenbar sehr interessant festzustellen, wie sich kolloide Lösungen in dieser Hinsicht verhalten.

Aus dem auch hier noch sehr spärlichen Material an Messungen seien die folgenden Angaben von H. Rodewald[2]) über den mittleren thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Stärke verschiedenen Wassergehaltes wiedergegeben. Der Ausdehnungskoeffizient α ist dabei gleich dem Verhältnis der Vo-

---

1) Siehe Wilh. Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chem. 2. Aufl. Leipzig 1903, S. 791 ff.

2) Siehe Wilh. Ostwald, l. c.

lumvergrößerung zum Ausgangsvolum, und zwar bezieht sich die Bestimmung auf das Temperaturintervall 0—20°.

Tabelle 8.
Thermischer Ausdehnungskoeffizient des Systems Stärke — Wasser (nach H. Rodewald).

Wassergehalt der Stärke	Thermischer Ausdehnungskoeffizient
0 %	0.000 104
10.23 „	0.000 167
10.19 „ („lufttrocken")	0.000 236 0.000 240
41.5 „ („wassergesättigt")	0.000 383

Die graphische (und rechnerische) Darstellung zeigt, daß hier der thermische Ausdehnungskoeffizient geradlinig mit dem Wassergehalt zunimmt. Zu berücksichtigen ist hierbei, daß es sich nicht um ein typisch kolloides, sondern um ein gröber disperses System handelt, das erst bei höheren Wassergehalten z. T. durch Quellung eine typische kolloide Beschaffenheit annimmt.

Es muß hervorgehoben werden, daß wir im Gegensatz zum Mangel entsprechender Messungen an normalen kolloiden Lösungen ein sehr eingehendes Versuchsmaterial über die thermische Ausdehnung eines speziellen Typus kolloider Systeme besitzen. Dies sind die Untersuchungen über das thermomechanische Verhalten von Gallerten (Kautschuk, Leim) speziell bei Druck und Dehnung. Indessen liegen auch hier (ähnlich wie bei der Kompressibilität) reichlich verwickelte und spezielle Verhältnisse vor, so daß eine Besprechung dieser Eigentümlichkeiten erst nach Erörterung der allgemeinen Eigenschaften von Gallerten zweckmäßig erscheint (siehe Teil III).

§ 22. Dampfdruck, Siedepunkt und Gefrierpunkt kolloider Lösungen.

1. Allgemeines. Zu den wichtigsten physikalischen Änderungen, die ein flüssiges (oder festes) Dispersionsmittel durch Aufnahme einer molekular- oder iondispersen Phase erleidet, gehört die Erniedrigung seines Dampfdruckes und seiner Gefriertemperatur sowie die Erhöhung seines Siedepunktes. Die

außerordentliche Bedeutung dieser Erscheinungen liegt in den einfachen quantitativen Beziehungen, die nach den Untersuchungen von A. Wüllner, F. Raoult u. a. zwischen den Beträgen dieser Änderungen und der Konzentration der molekulardispersen Phasen bestehen, und welche bekanntlich durch J. H. van't Hoff zusammen mit den Gesetzen der osmotischen Vorgänge zu der klassischen Theorie der „echten" Lösungen verknüpft wurden. Man kann nun nach dem entsprechenden Verhalten kolloider Lösungen fragen, und in der Tat sind Untersuchungen über diese Erscheinungen an Kolloiden schon sehr frühzeitig angestellt worden (siehe den „Geschichtlichen Teil V" des Buches). Als das allgemeinste Resultat dieser Messungen kann die Erkenntnis bezeichnet werden, daß reine (d. h. von Molekulardispersoiden möglichst befreite) kolloide Lösungen nur außerordentlich kleine Änderungen des Dampfdrucks, Gefrierpunktes und Siedepunktes ihrer Dispersionsmittel aufweisen. Ja es scheint, als wenn manche Kolloide, die für eine derartige Reinigung zugänglicher sind, die genannten Eigenschaften des Dispersionsmittels überhaupt nicht beeinflussen.

Hinzu kommt noch ein zweites allgemeineres und vielleicht noch wichtigeres Resultat: Der Betrag der Änderungen der genannten Eigenschaften, spez. des Siedepunktes und des Dampfdruckes, ist abhängig von dem Dispersitätsgrade des Systems, und zwar steigt er mit zunehmendem Dispersitätsgrade. Ein Mittel, das vielleicht auf die einfachste Weise stetige Änderungen des Dispersitätsgrades hervorzurufen imstande ist, besteht in der Änderung des Mengenverhältnisses von Dispersionsmittel und disperser Phase. So werden schon auf molekulardispersem Gebiete viele Anomalien konzentrierter Lösungen auf Polymerisationserscheinungen usw. zurückgeführt und wie bereits oben in § 6, Seite 39ff. erörtert wurde, sind „konzentrationsvariable Dispersoide" keineswegs selten. Im besondern gehören die meisten Emulsoide zu diesem sehr wichtigen Systemtypus, wie aus den Kapiteln über „Innere Zustandsänderungen", „Gelatinierung" und „Quellung" zur Genüge hervorgehen wird. In diesem Sinne fanden denn auch F. Krafft[1])

---

[1]) F. Krafft, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. 29, 1328 (1896).

und A. Smits[1]), daß verdünnte Lösungen von Seifen eine deutliche quantitativ bestimmbare Siedepunktserhöhung und Dampfdruckerniedrigung zeigten, Erscheinungen, die bei steigender Konzentration immer geringfügiger wurden und schließlich verschwanden. Die Messungen von A. Smits, auf welchen das zu Anfang dieses Abschnittes mitgeteilte außerordentlich wichtige Gesetz beruht, seien in folgender Tabelle wiedergegeben.

Tab. 9.

Wässerige Lösungen von Natriumpalmitat.

Konzentration in Molen	Siedepunkterhöhung	Konzentration in Molen	Dampfdruckerniedrigung
0,0282	0,024° C	0,50	1,3 mm Hg von 0°
0,1128	0,045	0,75	0,5
0,2941	0,050	1,00	0,0
0,5721	0,060		

Als besonders interessant sei auf den Umstand hingewiesen, daß zwar die Siedepunktserhöhung zunimmt mit steigender Konzentration, wenn schon ganz unproportional wenig, daß aber die Dampfdruckerniedrigung im Gegensatz hierzu absolut abnimmt bei höheren Konzentrationen. Es ist also nicht einmal die Gleichsinnigkeit beider Änderungen, geschweige denn eine zahlenmäßige Proportionalität zwischen ihnen vorhanden.

2. Dampfdruckmessungen an kolloiden Lösungen. Außer den genannten Untersuchungen von A. Smits haben Dampfdrucke kolloider Lösungen gemessen F. Guthrie[2]), Ch. Lüdeking[3]), G. Tammann[4]), G. Bruni und N. Pappadà[5]) und D. Konowalow. F. Guthrie glaubte an Gelatinelösungen deutliche Dampfdruckerniedrigungen feststellen zu können. Indessen fand Ch. Lüdeking bei sorgfältiger Nachprüfung am gleichen Material nur negative Resultate, und führte wohl mit Recht die von dem englischen Forscher erhaltenen

[1]) A. Smits, Z. f. physik. Chem. 45, 608 (1903).
[2]) F. Guthrie, Philos. Mag. (5) 2, 219 (1876).
[3]) Ch. Lüdeking, Wiedem. Ann. d. Physik 35, 552 (1888).
[4]) G. Tammann, Mém. de l'Acad. de St. Pétersbourg (7) 35.
[5]) G. Bruni und N. Pappadà, Rend. tec. Lincei (5) 9, I, 354 (1901); Gaz. chim. ital. 31 (1901).

Ergebnisse auf unreines Versuchsmaterial zurück. Tammann fand, daß der Dampfdruck des Wassers auch durch relativ große Mengen von Gelatine, Tragant, Gummiarabikum usw. nur in ganz geringem Maße geändert wurde, sowie daß ein Einfluß der Konzentration nicht nachgewiesen werden kann. Es erscheint indessen auf Grund z. B. des Verhaltens der Seifenlösungen nicht unmöglich, daß gerade bei sehr verdünnten Lösungen der genannten Stoffe wegen eines hier möglicherweise größeren Dispersitätsgrades merklichere Änderungen auftreten können. Analoge negative Resultate wie Tammann erhielten G. Bruni und N. Pappadà. Konowalow untersuchte, was für die allgemeine Theorie der Dispersoide von Wichtigkeit ist, auch Flüssigkeitsgemische im kritischen Gebiete. Er fand, daß diese Systeme, die wir auf Grund der Erörterungen auf S. 53 usw. als hochdisperse Emulsionen aufzufassen haben, sich ganz analog wie kolloide Lösungen verhielten, und daß insbesondere der Betrag der Dampfdruckerniedrigung in diesem Gebiete weitgehend unabhängig von der Konzentration ist.

Weitere zahlreiche Dampfdruckmessungen an kolloiden Systemen finden sich in den Arbeiten von J. M. van Bemmelen[1]). Indessen beziehen sich diese Messungen nicht auf Sole, sondern auf Kolloide im abgeschiedenen Zustande, also auf Gele. Derartige Systeme sind aber nicht ohne weiteres mit molekulardispersen Systemen zu parallelisieren, da sie im Gegensatz zu letzteren außerordentlich variable, d. h. überaus leicht zu den verschiedenartigsten Zustandsänderungen neigende Gebilde sind. Die Besprechung der Dampfdruckänderungen dieser Gele wird daher zweckmäßig erst im III. Teil des Buches, bei der Behandlung der „Zustandsänderungen" erfolgen.

3. Siedepunkterhöhung kolloider Lösungen.

Siedepunktbestimmungen an kolloiden Lösungen führten aus F. Guthrie[2]), Ch. Lüdeking[3]), A. Sabanejew[4]), S. E. Linder

[1]) J. M. van Bemmelen, Die Absorption. Ges. Abhandl. Dresden, 1910.

[2]) F. Guthrie, Philos. Mag. (5) 2, 211 (1876).

[3]) Ch. Lüdeking, Wiedem. Ann. d. Physik 35, 552 (1888).

[4]) A. Sabanejew, J. d. Russ. physik.-chem. Ges. 22, 102 (1890).

und H. Picton[1]), A. Lottermoser[2]), F. Krafft (l. c.), A. Smits (l. c.) und viele andere. Alle erhaltenen Werte waren äußerst klein und wurden um so geringer, je reiner die untersuchten kolloiden Lösungen waren. Es gilt dies sowohl für Emulsoide (Gelatine, Kieselsäure, Dextrin, Gummi, Stärke usw.) als auch für Suspensoide (Arsentrisulfidhydrosol, Quecksilbersulfidhydrosol, Zinnsäurehydrosol usw.).

4. Gefrierpunkterniedrigung kolloider Lösungen.

Am häufigsten sind wegen der bequemen Methodik die Gefrierpunkterniedrigungen kolloider Lösungen untersucht worden. Es seien angeführt die Arbeiten von H. T. Brown und G. H. Morris[3]), J. H. Gladstone und W. Hibbert[4]), A. Sabanejew[5]), E. Paternò[6]), N. Ljubavin[7]), A. Sabanejew und N. Alexandrow[8]), S. E. Linder und H. Picton[9]), C. E. Linebarger[10]), G. Tammann[11]), W. Meyer[12]), St. Bugarsky und L. Liebermann[13]), H. Friedenthal[14]), F. Krafft[15]), A. Lottermoser[16]), N. Pappadà[17]), T. Körner

---

1) S. E. Linder und H. Picton, Journ. Chem. Soc. 61, 114 (1892).

2) A. Lottermoser, Anorganische Kolloide, Stuttgart 1901, 74.

3) H. T. Brown und G. H. Morris, Journ. Chem. Soc. 53, 610 (1888).

4) J. H. Gladstone und W. Hibbert, Philos. Mag. (5) 28, 38 (1889).

5) A. Sabanejew, Journ. d. Russ. physik.-chem. Ges. 21, 515 (1889) und 22, 102 (1890); Ber. d. Dtsch. chem. Ges. 23, 87 (1890); 24, 558 (1891).

6) E. Paternò, Z. f. physik. Chem. 4, 457 (1889).

7) N. Ljubavin, Journ. d. Russ. physik.-chem. Ges. 21, 397 (1889).

8) A. Sabanejew und N. Alexandrow, ibid. 23, 7 (1891).

9) S. E. Linder und H. Picton, Journ. Chem. Soc. 61, 114 (1892).

10) C. E. Linebarger, Silliman Am. Journ. (3) 43, 416 (1892).

11) G. Tammann, Zeitschr. f. physik. Chem. 20, 180 (1896).

12) W. Meyer, Zur Kenntnis einiger anorgan. Kolloidsubstanzen. Diss. Halberstadt (1897).

13) St. Bugarsky und L. Liebermann, Pflügers Arch. f. Physiol. 72, 51 (1898); u. Tangl, ibid. 72, 531 (1898).

14) H. Friedenthal, Physiol. Zentralbl. 12, 849 (1899).

15) F. Krafft, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. 32 1614 (1899).

16) A. Lottermoser, Anorganische Kolloide. Stuttgart 1901, 74.

17) N. Pappadà, Gazz. Chim. Ital. 32 (II),, 22 (1902); auch G. Bruni u. N. Pappadà (l. c. 1901).

und P. Düllberg[1]), Z. Gatin-Gruszewska[2]), W. R. Whitney und J. Blake[3]), G. Malfitano und Michel[4]), F. Bottazzi und G. D'Enrico[5]), T. B. Robertson und Th. C. Burnett[6]), J. Duclaux[7]), G. Moruzzi[8]) u. a. Die enthaltenen Resultate waren vollkommen analog den durch Siedepunktsbestimmung gewonnenen, vielleicht mit dem Unterschied, daß sich in Anbetracht der größeren Anzahl von untersuchten Substanzen auch kolloide Lösungen mit relativ deutlicher Gefrierpunktsdepression fanden. Dies ist aus der Variabilität des Dispersitätsgrades auch innerhalb des kolloiden Gebietes leicht verständlich.

Von besonderem Interesse ist in diesem Zusammenhang eine Untersuchung von H. Friedenthal (l. c.) über das Molekulargewicht der sog. löslichen Stärke. Man gewinnt diese durch verschiedene Verfahren, z. B. durch Behandeln mit Ozon, und das erhaltene Produkt erweist sich in jeder Beziehung als „depolymerisiert", d. h. als höher dispers, verglichen mit der unbehandelten Stärke. Dies zeigt sich u. a. darin, daß die lösliche Stärke im Gegensatz zur normalen zwar kleine, aber doch deutliche Gefrierpunktserniedrigungen gibt, wie nachfolgende Tabelle lehrt. Sogar die Proportionalität von Gehalt

Tab. 10.
Gefrierpunkterniedrigung von löslicher Stärke (nach H. Friedenthal).

Konzentration	Gefrierpunkterniedrigung
2.5 %	0.005°
5	.01
10	.02

[1]) T. Körner und P. Düllberg, Deutsch. Gerberztg. 47 (1904).
[2]) Z. Gatin-Gruszewska, Pflügers Arch. f. Physiol. 102, 569 (1904).
[3]) W. R. Whitney und J. Blake, Journ. Amer. Chem. Soc. 26, 1339 (1904).
[4]) G. Malfitano und Michel, Compt. rend. 143, 1141 (1907).
[5]) F. Bottazzi und G. D'Enrico, Pflügers Arch. 115, 359 (1906).
[6]) T. B. Robertson u. Th. C. Burnett, Journ. Biol. Chem. 6, 105 (1909).
[7]) J. Duclaux, Compt. rend. 148, 714 (1909).
[8]) G. Moruzzi, Bioch. Zeitschr. 22, 232 (1809).

und Gefrierpunktserniedrigung findet sich. Das Molekulargewicht dieser löslichen Stärke berechnet sich zu ca. 9450, während das der normalen Stärke nach H. T. Brown und G. H. Morris (l. c.) mindestens 32400 beträgt. Sodann aber wurde insbesondere an Gefrierpunktsmessungen festgestellt, daß etwa beobachtete Ausschläge in gleichem Sinne abnahmen, in dem die untersuchten Lösungen durch Dialyse usw. gereinigt wurden. So fand z. B. Z. Gatin-Gruszewska (l. c.), daß bei den reinsten Glykogenlösungen, die hergestellt werden konnten, überhaupt keine Gefrierpunktserniedrigung zu beobachten war.

Auf die Beziehungen zwischen Dampfdruck-, Siedepunkt- und Gefrierpunktsänderung bei Kolloiden und ihren Molekulargewichten wird in folgendem Paragraphen eingegangen werden.

§ 23. Massenverhältnisse in Kolloiden.

1. Konzentration kolloider Systeme.

Das Verhältnis der Massen zweier Phasen eines dispersen Systems nennt man das Mischungsverhältnis derselben, mit Bezugnahme auf die disperse Phase auch die Konzentration derselben im Dispersionsmittel. Dieser Konzentrationsbegriff ist nun allgemein bei Dispersoiden und speziell bei Kolloiden außerordentlich viel komplizierter als bei Molekulardispersoiden, und zwar aus folgenden Gründen.

Bei Molekulardispersoiden z. B. bei der „echten“ Lösung irgendeines Nichtelektrolyten kann man auf Grund der Gültigkeit der Gasgesetze und der Avogadroschen Regel für diese Systeme annehmen, daß bei Verwendung desselben Dispersionsmittels die disperse Phase stets den gleichen Dispersitätsgrad, d. h. maximale oder molekulare Zerteilung besitzt. Allerdings muß hervorgehoben werden, daß diese Voraussetzung nicht mehr z. B. bei Elektrolyten zu Recht besteht, und daß auch bei verschiedenen Konzentrationen in Molekulardispersoiden Änderungen des Dispersitätsgrades vorkommen, wie aus dem Auftreten von „Polymerisationen usw.“ sowie aus der Ungültigkeit der van't Hoffschen Lösungsgesetze bei höheren Konzentrationen hervorgeht. Indessen haben alle diese Faktoren, welche die Eindeutigkeit des Konzentrationsbegriffes als des Verhältnisses der Massen beider Phasen bei Molekulardispersoiden in Frage stellen, anscheinend nicht bei weitem

den Einfluß, den der Dispersitätsgrad auf die Eigenschaften gröberer Dispersoide und speziell der Kolloide besitzt. Denn es ist im allgemeinen Teil des vorliegenden Buches des öfteren auseinandergesetzt worden, daß vor allem der Wert der spezifischen Oberfläche die Eigenschaften disperser Systeme charakterisiert. Zwei disperse Systeme können also dasselbe Massenverhältnis zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel, d. h. dieselbe Konzentration besitzen, sich aber in allen anderen Beziehungen wegen des verschiedenen Dispersitätsgrades außerordentlich verschieden verhalten. Man denke z. B. an die Zerteilung einer gegebenen Menge Gold in einem gegebenen Volum Dispersionsmittel einmal in Form einer groben Suspension, das andere Mal in Form eines amikroskopischen Goldsols, das z. B. schon die optischen Eigentümlichkeiten eines Goldiondispersoids aufweist.[1])

Hinzukommt aber, daß viele Dispersoide und speziell auch Kolloide, wie bereits mehrfach erwähnt, konzentrationsvariable Systeme sind, d. h. daß in vielen Fällen allein Verdünnung mit demselben Dispersionsmittel genügt, um in einem Kolloid Zustandsänderungen nämlich Variationen des Dispersitätsgrades hervorzurufen. Im III. Teile des Buches wird im Kapitel über „Innere Zustandsänderungen" ausführlich auf diese Konzentrationsvariationen im Zustand kolloider Systeme eingegangen werden. Namentlich bei Emulsoiden scheint eine derartige Abhängigkeit die Regel zu bilden, wie dies auch bereits in § 9, S. 53 usw. hervorgehoben wurde. Aber auch bei Suspensoiden erscheinen interessanterweise derartige Variationen keineswegs völlig ausgeschlossen. So fand z. B. J. Reissig[2]), daß bei ultramikroskopischer Betrachtung die Teilchenzahl nicht proportional dem Gehalt an kolloidem Stoff ist, sondern daß in verdünnteren Lösungen relativ viel mehr Teilchen sichtbar sind. Wennschon optische Gründe für dies Verhalten angeführt werden können[3]), so ist es durchaus nicht unmöglich, daß einfach durch Verdünnen eine Teilung der

---

[1]) Siehe The Svedberg, Koll.-Zeitschr. 4, 168 (1909).

[2]) J. Reissig, Ultramikrosk. Beobacht. Diss. Erlangen, 1908. Ref. in Koll.-Zeitschr. 5, 265 (1909).

[3]) Siehe die zit. Arbeit von Reissig sowie den Paragraphen über Ultramikroskopie in vorl. Buche.

dispersen Phase in noch höhere disperse Teilchen stattfindet, analog wie bei großer Konzentrationserhöhung vielfach ein Zusammenballen derselben zu größeren Aggregaten direkt beobachtet worden ist (siehe S. 108 sowie das Kap. über „Innere Zustandsänderungen“).

Es ergibt sich aus diesen Überlegungen, daß der Konzentrationsbegriff bei Dispersoiden von nicht maximalem (molekularem, iondispersem) Dispersitätsgrade noch einer Zusatzbestimmung bedarf, die den Dispersitätsgrad der dispersen Phase kennzeichnet. Streng genommen sind also alle Konzentrationsangaben von kolloiden Systemen entsprechend etwa folgendem Beispiel zu schreiben: Goldhydrosol von x% Gehalt und $x \cdot 10^y$ Dispersität (oder spezifischer Oberfläche).

2. Experimentelles über Sättigung in koll. Lösungen.

Bei Molekulardispersoiden sind wir gewöhnt, auf ein maximales Mengenverhältnis zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel resp. auf eine Sättigungskonzentration zu stoßen. Die Frage erhebt sich, ob auch bei gröber dispersen Systemen wie bei Kolloiden dieses Verhältnis existiert.

In der Tat ist nun jedem Forscher, der sich mit der Herstellung kolloider Lösungen befaßt hat, geläufig, daß sich vielfach reine, zweiphasige Systeme nur innerhalb geringer Konzentrationsgrenzen stabil erweisen. Es ist sogar bekannt, daß ohne Gegenwart dritter „schützender“ Phasen (siehe Teil III) speziell manche Suspensoide nur in relativ sehr geringen Konzentrationen dargestellt werden können. Obschon genauere Messungen hierüber nicht vorliegen, so enthalten z. B. die meisten in der Literatur beschriebenen Metallhydrosole nicht mehr als etwa ein halbes Gewichtsprozent Metall..

So beträgt der Gehalt von Silbersolen nach A. J. Prange[1]) im höchsten Falle 0.475 Gewichtsprozent, der von Goldsolen schwankt nach L. Vanino[2]) zwischen 0.0002 bis 0.06 Gewichtsprozent, nach J. Donau[3]) zwischen 0.0002—0.05, nach

[1]) A. J. Prange, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 9, 121 (1890).

[2]) L. Vanino und Mitarbeiter, Koll.-Zeitschr. 1, 272 (1907); 2, 52 (1907).

[3]) J. Donau, Öst. Monatsh. f. Chem. 26, 525 (1905).

R. Zsigmondy[1]) bis höchstens 0.12%, nach G. Bredig[2]) auf elektrischem Wege hergestellt ca. 0.014% Metall. Es scheint also, als wenn speziell für kolloides Gold die „Sättigungsmenge“ zwischen 0.1 und 0.2% läge. Ähnliche niedrige Konzentrationsgebiete ergeben sich für andere Metallhydrosole. Bei der freiwilligen kolloiden Auflösung von Blei in destilliertem Wasser fanden z. B. M. Traube-Mengarini und A. Scala[3]) einen Maximalgehalt von kolloidem Blei nach einer Versuchsdauer von 42 Stunden 0.0069%, nach 72 Stunden 0.0078%, nach 96 Stunden 0.0092%, nach drei Monaten endlich 0.0089%. Es wurde also schließlich ein konstanter Bleigehalt erreicht. Es ist dabei hervorzuheben, daß es sich hier um reine Metallsole handelt; wendet man sog. „Schutzkolloide“ an (siehe Teil III), so kann man sehr viel höhere Gehalte erzielen.

Diesen ungefähr übereinstimmenden Angaben über den durchschnittlich geringen Gehalt von Metallhydrosolen, die sich übrigens noch aus der Literatur leicht vermehren ließen, stehen die Resultate der Untersuchungen von P. J. Cholodny[4]) und W. R. Whitney und J. Blake[5]) entgegen, die unvergleichlich viel höhere Konzentrationen stabiler Silber- und Goldsole fanden. So gibt z. B. P. J. Cholodny[4]) an, reine Silberhydrosole von mehr als 30% hergestellt zu haben. Diese ganz außerordentlich hohe Konzentration ist aber so ungewöhnlich, daß man vor weiteren Nachprüfungen eher zu der Annahme geneigt sein wird, daß hier entweder eine Verunreinigung z. B. durch emulsoides Silber- oder Eisenhydroxyd usw. vorliegt, oder aber, daß man es hier mit groben Suspensionen zu tun hat. Noch viel merkwürdiger ist der Befund von Whitney und Blake über das Verhalten von rotem kolloidem Gold, das durch Reduktion einer ätherischen Goldchloridlösung

---

1) R. Zsigmondy, Liebigs Ann. 301, 33 (1898).

2) G. Bredig, Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, 951.

3) M. Traube-Mengarini und A. Scala, Koll.-Zeitschr. 6, 249 (1910).

4) P. J. Cholodny, Journ. russ. phys. chem. Ges. 35, 585 (1903); Ref. Koll.-Zeitschr. 2, 340 (1908).

5) W. R. Whitney und J. Blake, Journ. Amer. Chem. Soc. 26, 1339 (1904).

mit Azethylengas hergestellt wurde[1]) und durch Wanderung im elektrischen Strome (durch „Elektrophorese") zu einem dickflüssigen roten „Schlamm" konzentriert werden konnte. Dieser Schlamm ergab aufgerührt mit destilliertem Wasser, gemäß den Angaben der Autoren, wieder kolloide Lösungen von der gleichen Farbe, Trübungsstärke usw., aber in beliebig hohen Konzentrationen, so daß die genannten Autoren z. B. mit Systemen von mehreren Prozenten Metallgehalt arbeiteten. Am wahrscheinlichsten kann vielleicht auch dies Verhalten auf einen sehr groben Dispersitätsgrad der betreffenden Systeme zurückgeführt werden, obschon die rote Farbe an und für sich nicht für diese Erklärung spricht (siehe z. B. Tab. Tab. 2, S. 35, sowie Kap. 7). Eine nochmalige Untersuchung dieser sehr bemerkenswerten Erscheinungen z. B. mit gleichzeitiger Benutzung des Ultramikroskops, das den genannten Autoren noch nicht zur Verfügung stand, wäre von großem Interesse.

Bei andern Kolloiden von suspensoidem Charakter sind etwas höhere Konzentrationen als bei typischen Metallsolen beobachtet worden, wennschon auch hier ganz allgemein konzentrierte Lösungen unbeständiger sind, d. h. ihre kolloide Phase in grobdisperser Form ausfallen lassen. Bei Arsensulfidhydrosol beobachteten bereits S. E. Linder und H. Picton (l. c.) Lösungen von 4.4 Gewichtsprozent Gehalt. Kolloider Schwefel in wäßrigem Dispersionsmittel kann nach M. Raffo[2]) bis zu einem Gehalte von 4.58% dargestellt werden.

Im Gegensatz zu den Suspensoiden findet man bei typischen Emulsoiden keinerlei obere Konzentrationsgrenze, die einem Sättigungsgehalt entsprechen würde. Ein Stück Gelatine, Kieselsäure oder Eiweiß kann ev. mit Zuhilfenahme höherer Temperaturen alle Wassergehalte kontinuierlich annehmen, ohne sich grobdispers auszuscheiden. Die Erklärung für dies, den bei Suspensoiden zu beobachtenden Erscheinungen entgegengesetzte Verhalten liegt darin, daß typische Emulsoide, wie in § 9 S. 49ff. erörtert, komplexe und gleichzeitg konzentrationsvariable Systeme, einfacher gesagt, Gemische aus gegenseitigen Lösungen sind.

---

[1]) J. Blake, Sill. Amer. Journ. Sc. 16, 38 (1903).

[2]) M. Raffo, Koll.-Zeitschr. 2, 358 (1908).

Von besonders großem Interesse sind hier wiederum die Übergangssysteme zwischen Suspensoiden und Emulsoiden. So scheinen z. B. die Hydroxyde spez. Eisenhydroxyd sich in verdünnter Lösung als Suspensoide, in konzentrierter dagegen als Emulsoide zu verhalten (siehe hierzu § 9, weiteres Beweismaterial für diese Auffassung wird im Kap. über „Koagulation" mitgeteilt werden). Dieser Mittelstellung entspricht, daß man einerseits dünnflüssige Eisenhydroxydsole in für Suspensoide charakteristischen Konzentrationen erhalten kann (bis 4.8% nach G. Geffcken[1]) daß man aber andererseits gallertartige, d. h. emulsoide Modifikationen von Eisenhydroxyd kennt, die umgekehrt nur wenige Prozente Wasser enthalten[2]).

3. Theoretisches über Sättigung bei Kolloiden.

Man findet namentlich in der älteren Literatur nicht selten die Angabe, daß sich kolloide Lösungen von molekulardispersen durch das Fehlen einer Sättigungskonzentration unterscheiden. Wie obige Tatsachen zeigen, trifft das wenigstens für Suspensoide rein erfahrungsgemäß nicht zu, und in neuerer Zeit hat sich denn auch eine ganze Anzahl von Forschern (außer dem Verf. J. Duclaux[3]), W. M. Bayliss[4]), M. Traube-Mengarini und A. Scala, l. c. u. a.) deutlich für das Vorhandensein einer Sättigungskonzentration auch bei diesen Gebilden ausgesprochen. Es ist bei der experimentellen Bestimmung des kritischen Konzentrationswertes zu beachten, ob man ihn durch langsame Konzentrierung eines verdünnten Kolloids durch Eindampfen, Verdunsten, durch Entfernung des Dispersionsmittels mittelst „Gallertfiltration" (J. Duclaux) usw. erreicht, oder aber durch Bestimmung der freiwilligen maximalen kolloiden Löslichkeit, z. B. des Bleis in Wasser (M. Traube-Mengarini und A. Scala, l. c.), des Kongorots in Wasser (W. M. Bayliss, l. c.) usw. Die verschiedenen Methoden haben hierbei keineswegs dieselben Werte geliefert, wie besonders von J. Duclaux (l. c.) betont worden ist.

Trotzdem also speziell bei Suspensoiden ein maximales

[1]) G. Geffcken, Zeitschr. f. physik. Chem. 49, 299 (1904).

[2]) Siehe z. B. J. M. van Bemmelen, Die Absorption. Ges. Abh. Dresden, 1910, S. 145, 370ff.

[3]) J. Duclaux, Compt. rend. 148, 295 (1909); Koll.-Zeitschr. 7, 79 (1910).

[4]) W. M. Baylíß, Koll.-Zeitschr. 6, 25 (1910).

Massenverhältnis, bei dem die Systeme noch stabil sind, nach den angegebenen experimentellen Erfahrungen zweifellos vorhanden ist, erscheint eine nähere quantitative Bestimmung dieses Wertes mit beträchtlichen Schwierigkeiten verknüpft. Wie bereits früher (siehe S. 89ff.) erörtert wurde, variiert schon die Sättigungskonzentration bei Molekulardispersoiden (abgesehen von ihrer Änderung mit der chemischen Natur beider Phasen und der Temperatur) mit dem Dispersitätsgrade des Ausgangsstoffes. Dieser Einfluß des Dispersitätsgrades zeigt sich u. a. in der Erhöhung der maximalen molekulardispers löslichen Menge bei Verwendung von fein zerriebenen Ausgangsstoffen. Man kann dementsprechend erwarten, daß hochdisperse Kolloide eine höhere Sättigungskonzentration besitzen werden als weniger disperse. Auch die Sättigungskonzentration würde also wie jede Konzentrationsangabe bei Kolloiden nur dann eindeutig sein, wenn gleichzeitig der Dispersitätsgrad der kolloiden Phase angebbar ist. Hinzu kommt indessen der Umstand, daß viele, vielleicht die meisten kolloiden Systeme eine disperse Phase enthalten, die aus Teilchen verschiedener Dimensionen zusammengesetzt ist. Auf die Instabilität, welche die Folge dieser Tatsache ist, wird später eingegangen werden (siehe Teil III). Für den Begriff der Sättigungskonzentration kolloider Systeme, d. h. des maximalen Massenverhältnisses, bei dem noch stabile Systeme erhalten werden, ergibt sich hieraus eine weitere Komplikation.

Es ist in diesem Zusammenhang von großem Interesse, sich zu vergegenwärtigen, daß auch bei grobdispersen Systemen „Sättigungskonzentrationen", d. h. kritische Mischungsverhältnisse, bei denen das System instabil wird, auftreten müssen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß diese kritischen Konzentrationen um so schärfer auftreten müssen, je gleichmäßiger der Dispersitätsgrad der dispersen Phase ist. Auf das Vorhandensein derartiger kritischer Konzentrationen z. B. bei groben Emulsionen ist von Wa. Ostwald[1]) zuerst hingewiesen worden. Denkt man sich etwa die disperse Phase in Gestalt von gleichgroßen kugelförmigen Tröpfchen, so tritt die Maximalkonzen-

[1]) Wa. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 6, 105 (1910); siehe dazu M. W. Beyerinck, ibid. 7, 16 (1910); Wa. Ostwald, ibid. 7, 64; (1910) E. Hatschek, ibid. 7, 111 (1910).

tration des Gebildes dann ein, wenn diese Tröpfchen sich gegenseitig (aber ohne Deformation) auf die engste mögliche Weise berühren. Das Dispersionsmittel füllt dann nur die Zwischenräume aus. Die Rechnung ergibt, daß sich bei Kugeln in diesem letzteren Falle das Verhältnis von disperser Phase zu Dispersionsmittel wie ca. 74 zu 26 ergibt. Ähnliche Erwägungen gelten für regelmäßig gestaltete, gleichgroße, feste, disperse Teilchen. Sind die Teilchen von verschiedener Größe, handelt es sich mit andern Worten um ein „Polydispersoid", so gilt diese Erwägung nicht, da ja die kleineren Teilchen noch die Lücken zwischen den großen auszufüllen imstande sind. In diesem Falle würde das Bestehen einer Sättigungskonzentration von dem Mischungsverhältnis der einzelnen Teilchengrößen in allerdings sehr komplizierter Form abhängen. Erst recht gilt diese Überlegung natürlich dann nicht, wenn mit dem Verhältnis von disperser Phase und Dispersionsmittel die Teilchengröße variiert wie bei den typischen Emulsoiden oder allgemein bei konzentrationsvariablen Dispersoiden.

4. Übersättigung in kolloiden Systemen.

Schließlich sei darauf hingewiesen, daß schon bei Molekulardispersoiden Erscheinungen bekannt sind, die auch hier den Begriff der Sättigungskonzentration nur als ein rein relatives Verhältnis charakterisieren. Das sind die Erscheinungen der Übersättigung. Bekanntlich können bei Ausschluß der Gegenwart von Teilchen nicht molekularer Dimensionen viel größere Mengen molekulardispers aufgelöst werden als in Gegenwart eines Teilchens von geringerem Dispersitätsgrade. Nun hat aber Wilh. Ostwald[1]) gezeigt, daß die Menge (und entsprechend die Größe) eines „Keims", der die Übersättigung molekulardisperser Systeme aufzuheben imstande ist, keineswegs unbegrenzt klein, ja nicht einmal von molekularen Dimensionen ist. So beträgt die minimale Menge festen Natriumchlorats, welche die Übersättigung einer entsprechenden molekulardispersen Lösung aufzuheben vermag, etwa 10^{-10} g. Diese Menge würde einem Würfel von immerhin noch einigen Mikronen Seitenlänge entsprechen, so daß mit diesen Dimensionen noch nicht einmal das Dispersitätsgebiet der Kolloide erreicht wäre. Es könnten sich also auch in einer molekular-

[1]) Wilh. Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chem. 22, 289 (1897).

dispersen Lösung Teilchen desselben Stoffes, aber in nicht molekulardispersem, sondern gröberem Zustande befinden, ohne daß ein Aufheben der Übersättigung eintreten müßte[1]). Das maximale Mengenverhältnis beider Phasen oder die Sättigungskonzentration könnte also auch hier je nach dem Anteil der nicht molekulardispersen Phase weitgehend variieren. Daß in der Tat derartige gemischte, stabile Systeme existieren, geht u. a. daraus hervor, daß manche Molekulardispersoide bei sehr großen Konzentrationen deutlich die Eigenschaften kolloider Systeme annehmen, wie aus dem Auftreten des Tyndallphänomens usw. bei hoch konzentrierten Rohrzuckerlösungen nach den Untersuchungen von C. A. Lobry de Bruyn und L. H. Wolff[2]) hervorgeht (siehe auch später das Kapitel über „Optische Eigenschaften"). Es ist nicht unmöglich, daß bei allen Molekulardispersoiden in höheren Konzentrationen entsprechende „Molekularvergrößerungen" oder Polymerisationen eintreten, die indessen nur in relativ seltenen Fällen zur Entstehung von Teilchen führen, deren Größe den kolloiden Dimensionen entspricht. Für alle diese Systeme bedarf sowohl der Konzentrationsbegriff als auch der Begriff der Sättigungskonzentration eines Zusatzgliedes, das die Dispersitätsverhältnisse der Systeme kennzeichnet.

Es existieren nun auch in kolloiden Systemen einige höchst interessante Erscheinungen, die nur unter der Annahme der Möglichkeit von Übersättigungserscheinungen auch in Kolloiden verständlich sind. Man kann z. B. Gemische herstellen von Lösungen, die in größeren Konzentrationen kolloides Gold abscheiden, in den gewählten Verdünnungen jedoch erst nach längerer Zeit und dann oft nur unvollständig Sole ergeben. Wie nun von R. Zsigmondy[3]) L. Vanino und F. Hartl[4]), The Svedberg[5]), Fr. Doerinckel[6]) u. a. gezeigt wurde, kann man die Solbildung in derartigen Systemen wesent-

---

[1]) Siehe hierzu auch die zahlreichen Abh. von P. P. von Weimarn in Koll.-Zeitschr. 3ff. und in Koll.-chem. Beiheften.

[2]) C. A. Lobry de Bruyn und L. H. Wolff, Rec. trav. chim. des Pays. Bas. 23, 155 (1904).

[3]) R. Zsigmondy, Z. f. physik. Chem. 56, 65, 57 (1906).

[4]) L. Vanino und F. Hartl, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. 39, 1699 (1906).

[5]) The Svedberg, Koll.-Zeitschr. 6, 238 (1910).

[6]) Fr. Doerinckel, Z. f. anorg. Chem. 63, 344 (1909).

lich beschleunigen dadurch, daß man wenige Tropfen einer anderen bereits fertig hergestellten kolloiden Goldlösung zusetzt. Ja nach Zsigmondy sollen sogar Silbersole durch „Impfen" mit kolloiden Goldkeimen unter analogen Bedingungen hergestellt werden können. Analoge Übersättigungserscheinungen finden nach Lüppo-Cramer[1]) mit großer Wahrscheinlichkeit auch in den Silbersolen der photographischen Platte statt. Von großem Interesse erscheint es, daß auch bei Emulsoiden ähnliche Erscheinungen bekannt geworden sind. So fand H. Garrett[2]), daß Gelatinelösungen schneller erstarrten, wenn in dieselben ein vorher erstarrtes Stückchen Gallerte, die aus derselben Lösung durch Abkühlen erhalten worden war, hineingebracht wurde. Weiterhin publizierte F. Eduardoff[3]) die Beobachtung, daß die natürlichen Emulsionen der Kautschukkügelchen (die „Latices") gewisser Kautschukpflanzen, die „spontan" bei Berührung mit Luft langsam koagulieren, dies in beträchtlich kurzer Zeit taten, falls ein Stück fester (d. h. bereits koagulierter) Kautschuk in die Flüssigkeit hineingebracht wurde. Chemische Wirkungen dieses Zusatzes glaubt Eduardoff ausgeschlossen zu haben. Schließlich gehören vermutlich hierher auch die Versuche von W. Biltz und A. von Vegesack[4]), die bei dem emulsoiden Nachtblau-Hydrosol eine Beschleunigung der Viskositätszunahme beim „Altern" fanden, falls sie die Lösungen mit kleinen Mengen bereits viskos gewordenen Nachtblaus „impften" (Näheres siehe weiter unten, § 25.) In der Tat ist die Annahme, daß die beschriebenen Erscheinungen durch Auslösung von Übersättigungszuständen in den genannten und grob dispersen Systemen zustande kommen, nicht von der Hand zu weisen.

§ 24. Molekulargewichte von Stoffen in kolloidem Zustande, gemessen nach der Veränderung der Dispersionsmittel-Konstanten.

1. Allgemeines. Die quantitativen Beziehungen zwischen dem Betrage der Dampfdruckerniedrigung, Siedepunkterhöhung und Gefrierpunkterniedrigung und der Konzen-

[1]) Lüppo-Cramer, Koll.-Zeitschr. 7, 99 (1910).

[2]) H. Garrett, Über d. Viskosität einiger Kolloid-Lös. usw. Diss. Heidelberg 1903; Philos. Mag. [6] 6, 374 (1903).

[3]) F. Eduardoff, Gummi-Ztg. 23, 809 (1909).

[4]) W. Biltz und A. von Vegesack, Z. f. physik. Chem. 73, 509 (1910).

tration molekulardisperser Lösungen ermöglichen bekanntlich eine Bestimmung des spezifischen Massenverhältnisses, das man als Molekulargewicht bezeichnet. Die Bestimmung dieser Größe wird nun offenbar immer schwieriger und unsicherer, je kleiner die Beträge der genannten Erscheinungen sind. Wie in § 22 gezeigt wurde, verschwinden diese Änderungen weitgehend bei Dispersoiden mittleren und niederen Dispersitätsgrades, also z. B. bei kolloiden Systemen, namentlich wenn man die großen Fehlerquellen derartiger Messungen, die auf dem Vorhandensein der schwer zu entfernenden molekulardispersen Unreinigkeiten beruhen, berücksichtigt. Insbesondere ergeben Bestimmungen des Einflusses der Konzentration des Kolloids auf die Gefrierpunktserniedrigung usw., wie solche ja zur Bestimmung des Molekulargewichtes notwendig sind, in vielen Fällen überhaupt keine irgendwie merkliche Variabilität, z. B. der festgestellten Siedepunktserhöhung usw.

Hinzukommt aber, daß in solchen Fällen, bei denen wirklich wie bei Molekulardispersoiden eine Variabilität der Gefrierpunkterniedrigung, Siedepunkterhöhung usw. mit der Konzentration des Kolloids zu beobachten ist, der Betrag der Änderung der betr. Dispersionsmittelkonstanten keineswegs stets auch nur in erster Annäherung proportional der Konzentration ist, wie z. B. die zitierten Untersuchungen von G. Tammann und D. Konowalow zeigen. Um ein Beispiel aus neuester Zeit anzuführen, so bleibt nach den Untersuchungen von T. B. Robertson und Th. Burnett[1]) die Gefrierpunkterniedrigung von Kasein in Gegenwart von $\frac{m}{30}$ KOH konstant, selbst wenn man den Gehalt der Lösung an Kasein über 50 % variiert. Ja nicht einmal der Sinn der Beziehung zwischen Konzentration und Änderung der genannten Eigenschaften, welche die Grundlage der Bestimmung molekulardisperser Stoffe bildet, bleibt bei kolloiden Systemen gewahrt. So ist auf S. 162 gezeigt worden, daß sowohl die relative Siedepunkterhöhung als auch die Dampfdruckerniedrigung, letztere sogar in absolutem Maße, bei Seifenlösungen mit steigen-

---

1) T. B. Robertson und Th. Burnett, Journ. Biol. Chem. 6, 105 (1909).

der Konzentration abnehmen anstatt zuzunehmen. Die Zustandsänderungen, welche für dieses Verhalten verantwortlich sind, treten nun keineswegs nur an den genannten Beispielen, sondern zweifellos auch in Eiweißlösungen bei Veränderung des Massenverhältnisses von disperser Phase und Dispersionsmittel auf. Schließlich muß auch noch betont werden, daß es möglich ist, Systeme von gleicher chemischer Zusammensetzung, aber stetig variierendem Dispersitätsgrade herzustellen (siehe z. B. S. 177). Angesichts dieser Tatsache verliert der Begriff „Molekulargewicht kolloider Stoffe" offenbar vollkommen seinen Sinn. So würde z. B. eine Untersuchung der von Linder und Picton hergestellten wässerigen Arsentrisulfidlösungen für ein und denselben chemischen Stoff in demselben Lösungsmittel eine Reihe stetig variierender „Molekulargewichte" ergeben, die bei den gröberen Dispersionen sich dem Wert „unendlich" nähern würden. Auf das außerordentliche Interesse, daß eine quantitative oder graphische Feststellung der Beziehungen zwischen „Molekulargewicht" und Teilchengröße für die allgemeine Theorie des dispersoiden Zustandes haben würde, braucht kaum besonders hingewiesen zu werden.

Es ergibt sich aus diesen Ausführungen, daß es nicht möglich ist, bei Dispersoiden von kolloidem und niedrigerem Dispersitätsgrade in dem Sinne von Molekulargewichten zu sprechen, wie man es von den Werten tut, die aus den Änderungen der Lösungsmittelkonstanten bei Molekulardispersoiden abgeleitet werden können. Zum wenigsten berechtigen die Dampfdruck-, Siedepunkt- und Gefrierpunktsmessungen kolloider Systeme nicht zu diesem Verfahren. Es ist diese Folgerung von so großer Wichtigkeit darum, weil noch vor kurzem einige Forscher (S. Arrhenius[1]), T. B. Robertson, l. c. usw.) „Molekulargewichte" kolloider Systeme z. B. von Eiweißlösungen zu chemischen Schlußfolgerungen benutzten, ohne z. B. der Konzentrationsvariabilität des Dispersitätsgrades Rechnung zu tragen. Denn es kann in diesem Zusammenhang nicht stark genug hervorgehoben werden, daß nicht einmal die fundamentale Gleichsinnigkeit zwischen Konzentrationsänderung und Änderung der Lösungsmittelkonstanten bei Kolloiden

[1]) S. Arrhenius, Immunochemie, Leipzig 1907, 16, 19, 24 usw.

vorhanden ist, wie die S. 160 angeführten Seifenlösungen zeigen, geschweige denn gar eine Proportionalität zwischen diesen Änderungen und der Konzentration, wie sie die van't Hoffschen Gesetze verlangen. Damit ist aber auch z. B. das sog. Massenwirkungsgesetz chemischer Reaktionen[1]), welches (wenigstens in seiner gewöhnlichen Form) Proportionalität zwischen molekularer und gewichtsanalytischer Konzentration voraussetzt, auf kolloide Systeme nicht anwendbar usw.

2. Beispiele von „Molekulargewichten" von Stoffen in kolloidem Zustande, bestimmt durch Änderung der Dispersionsmittel-Konstanten.

Obgleich in Anbetracht der Erörterungen der vorigen Abschnitte der Wert von „Molekulargewichtsbestimmungen" kolloider Stoffe ein sehr zweifelhafter ist, so seien doch einige Beispiele mitgeteilt, die Dampfdruck-, Siedepunkt- und Gefrierpunktmessungen als Grundlage haben.

Von älteren Bestimmungen seien die Gefrierpunktmessungen von J. H. Gladstone und W. Hibbert[2]) erwähnt, die für gereinigte Eiweißsole unmeßbare Gefrierpunktserniedrigungen ergaben, dagegen für Karamel ein Molekulargewicht zwischen 1585—1745, für Gummi arabicum ein solches zwischen 1612 und 2001, für Kautschuk in Benzol als Dispersionsmittel ein solches von ca. 6504. Die neueren Messungen von St. Bugarsky und L. Liebermann (l. c.) mit der gleichen Methode ergaben für Eialbumin 6400, für Albumose 2400, für Pepsin 760 (für Eialbumin hatten Sabanejew und Alexandrow l. c. ein Molekulargewicht von 14270 gefunden). Für Kasein in Gegenwart von Basen fanden T. B. Robertson und Th. Burnett (l. c.) ein Molekulargewicht von 1400—2000 auf Grund von Gefrierpunktmessungen. Schließlich zeigte Z. Gatin-Gruszewska (l. c.), daß bei sehr weitgehend gereinigtem Glykogen die Gefrierpunktsbestimmung „Molekulargewichte" von 140000 und mehr ergibt.

Von Siedepunktsmessungen an kolloiden Systemen seien insbesondere die von F. Krafft und seinen Schülern (l. c.) er-

[1]) Siehe hierüber die Lehrb. der physik. Chemie z. B. Wilh. Ostwald, Grundr. d. allg. Chem. 4. Aufl. Leipzig 1909, S. 341, 375, 469 usw.

[2]) Literatur siehe S. 160ff.

wähnt. Die folgende Tabelle gibt eine besonders interessante Versuchsserie wieder. Sie zeigt gleichzeitig, daß in homologen Reihen das beobachtete Molekulargewicht in wässriger Lösung erst geringer ist als das berechnete und dann zunimmt mit den höheren Gliedern weit über den Wert des berechneten hinaus. Wir haben hier also, wie auch aus andern Eigenschaften hervorgeht, eine Serie von Dispersoiden mit in kleinen Intervallen variierendem Dispersitätsgrad. Die für Kolloide typischen Dispersitätswerte beginnen ungefähr beim Nonylat.

Tabelle 11.
Molekulargewichte wässeriger Na-Seifenlösungen
(bestimmt durch Siedepunktsmessungen)
nach F. Krafft und A. Strutz.[1])

Na-Salz	Konzentration in %	Molekulargewicht beobachtet	Molekulargewicht berechnet
Azetat $C_2H_3O_2$ . .	0.9 25.2	50.5 40.3	82
Propionat $C_3H_5O_2$ . .	3.8 19.8	51.7 42.6	96
Capronat $C_6H_{11}O_3$ . .	3.5 20.6	72.8 77.9	138
Nonylat $C_9H_{17}O_2$ . .	3.4 20.4	144.1 285.5	180
Laureat $C_{12}H_{23}O_2$ . .	3.3 16.1	474 507	222
Palmitat $C_{16}H_{31}O_2$ . .	16.4 25	ca. 1060 nähert sich ∞	278
Stearat $C_{18}H_{18}O_2$ . .	ca. 16 27	ca. 1500 nähert sich ∞	306
(Oleat $C_{18}H_{33}O_5$) . .	27 26.5	nähert sich ∞	304

Was endlich „Molekulargewichtsbestimmungen" an kolloiden Systemen durch Dampfdruckmessungen anbetrifft, so sind die Messungen von H. Rodewald (l. c.) zu erwähnen, der für ein Stärke-Wasser-System von 68.37 Gewichtsprozent Stärke aus der Dampfdruckerniedrigung den unverhältnismäßig kleinen Wert 4370 als das „Molekulargewicht" der Stärke berechnete.

Es sei betont, daß diesen zahlenmäßigen Angaben eine große Zahl von durchaus negativen Resultaten entgegenstehen, und daß ganz allgemein, wie z. B. die Beobachtungen von Z. Gatin-Gruszewska (l. c.) zeigen, die beobachteten

[1]) F. Krafft und A. Strutz, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. 29, 1329 (1896).

„Molekulargewichte" um so größer werden, je reiner die verwendeten Kolloide waren. Nun wird von manchen Autoren (siehe z. B. T. B. Robertson, l. c.) hervorgehoben, daß diese Reinigung z. B. organischer Kolloide von ihren anorganischen Beimengungen ein fundamental verfehltes Unternehmen sei, darum, weil diese Verunreinigungen integrierende Bestandteile der betr. kolloiden Phase wären und infolgedessen als „chemische Konstitutionselemente" derselben ebenfalls zur kolloiden Phase gerechnet werden müßten. Es ist nun natürlich ohne weiteres zuzugeben, daß z. B. Eiweiß, etwa Kasein, mit Elektrolyten salzartige Verbindungen eingehen kann, wennschon es in manchen Fällen zweifelhaft erscheint, ob wir es hier wirklich mit stöchiometrisch zusammengesetzten oder mit sog. „Adsorptionsverbindungen"[1]) zu tun haben. Zweifellos werden Eiweißsalze, speziell salzartige Verbindungen von Eiweißspaltprodukten wie etwa die Peptone und ihnen nahestehende Stoffe meßbare Molekulargewichte zeigen können (siehe S. 165). Damit ist indessen, was von diesen Forschern übersehen wird, die Frage nach dem „Molekulargewicht" der reinen Eiweißstoffe aber noch nicht aus der Welt geschafft, sondern bleibt nach wie vor bestehen, und daß weiterhin Elektrolyte keineswegs integrierende Bestandteile von kolloiden Systemen sein müssen, zeigt das obengenannte Beispiel des Glykogens, ferner etwa das des Metastyrols, welches ebenfalls keine meßbare Siedepunktserhöhung zeigt[2]), usw. Denn die „Erklärung" dieser Autoren, gemäß welcher eine starke „Polymerisation" z. B. des Eiweißes in reinem Zustande die abnormen Molekulargewichte verursacht, ist offenbar nur eine chemische Umschreibung der physikalischen Tatsache, daß der Dispersitätsgrad reiner Eiweißlösungen die für kolloide Systeme charakteristischen Werte erreicht hat. —

Anhangsweise sei schon hier darauf hingewiesen, daß die Bestimmung der „Molekulargewichte" auf andern Wegen, d. h. nicht auf Grund der Beziehungen zwischen Konzentration und Variation der Dispersionsmittelkonstanten, zu ähnlich hohen Werten geführt hat. Allerdings sei auch schon erwähnt, daß sehr bemerkenswerte Inkongruenzen zwischen den hier be-

[1]) Näheres über „Adsorptionsverbindungen" siehe Teil III, Kap. „Adsorption".

[2]) G. Posnjak, Das Metastyrol usw. Diss. Leipzig 1910, S. 15.

sprochenen und den „dynamischen" Methoden zur Molekulargewichtsbestimmung (direkte Messung des osmotischen Druckes, Diffusionsgeschwindigkeit usw.) vorhanden sind, derart, daß z. B. Eiweißlösungen ganz ansehnliche direkte osmotische Drucke geben, während sie z. B. keine meßbare Siedepunktserhöhung zeigen.[1]) Es erweist sich schon hieraus, daß eine unbesehene Übertragung der van't Hoffschen Lösungsgesetze auch auf kolloide Systeme nicht gerechtfertigt ist, da die notwendigen quantitativen Beziehungen zwischen den einzelnen Vorgängen, die zur Molekulargewichtsbestimmung führen, hier fehlen. Aus diesem Grund erscheint es zweckmäßiger, auch in dieser Hinsicht wieder auf die Beschreibung der einzelnen elementaren Erscheinungsgruppen, die wir bei kolloiden Systemen finden, zurückzugehen, um eventuell von neuem auf induktivem Wege zu Gesetzmäßigkeiten zu gelangen, die einen den Gesetzen „echter" Lösungen vielleicht analogen, aber nicht mit ihnen identischen Charakter haben werden.

II. Innere Reibung und Oberflächenspannung von Kolloiden.

§ 25. Innere Reibung kolloider Systeme.

1. Allgemeines Der Widerstand, den kolloide Lösungen einer Bewegung ihrer Teile entgegensetzen, mit anderen Worten die innere Reibung (Viskosität, Zähigkeit) dieser Systeme ist noch keineswegs so eingehend untersucht wie bei Molekulardispersoiden. Dabei kann diese Eigenschaft gerade bei Kolloiden ein ganz besonderes Interesse beanspruchen, insofern als sie z. B. bei Emulsoiden eine derartig empfindliche Größe ist, d. h. schon bei so geringfügigen Änderungen der Systembedingungen meßbar variiert, daß bereits Tho. Graham das Viskosimeter als ein „Kolloidoskop" bezeichnete. Hinzukommt, daß ihre Messung nicht allzu schwierig ist[2]), so daß man sich verwundern könnte, warum diese Eigen-

[1]) Siehe z. B. R. S. Lillie, Amer. Journ. Physiol. 20, 127 (1907). — Auf eine andere derartige grobe Diskrepanz wurde bereits oben, bei Besprechung des Verhaltens der Seifenlösungen, aufmerksam gemacht.

[2]) Der einfachste und auch für die genauesten Messungen brauchbare Apparat ist das Viskosimeter nach Wilh. Ostwald, ein U-förmiges Röhrchen, in welchem die Durchlaufszeit eines konstanten Flüssigkeitsvolums durch eine Kapillare mit der Stechuhr gemessen

schaft erst in neuester Zeit bei Kolloiden ein allgemeineres Interesse seitens der Kolloidforscher gefunden hat.

Bei Molekulardispersoiden ergibt eine kurze Orientierung etwa folgende Hauptcharakteristika.

Bei der Auflösung eines festen Stoffes tritt in der Mehrzahl der Fälle eine Erhöhung der inneren Reibung des Dispersionsmittels ein. Ausnahmen bilden sehr verdünnte Lösungen einiger Salze, z. B. Lithium- und Kaliumchlorid, bei denen die Erscheinung der sog. negativen inneren Reibung auftritt, ferner z. B. Lösungen von festem Naphthalin in Alkoholen, bei denen die innere Reibung des Dispersionsmittels (bei Zimmertemperatur) sehr beträchtlich herabgesetzt wird (nach eigenen Versuchen des Verf.) usw. Sehr wahrscheinlich handelt es sich in diesen Fällen stets um isodispersoide Lösungsmittel, die durch Auflösung des betreffenden Stoffes „depolymerisiert" werden. In normalen Fällen steigt die innere Reibung stetig mit der Konzentration, aber schneller als die letztere, so daß die Konzentrationskurve der Viskosität konvex gekrümmt zur Konzentrationsachse verläuft.

Bei molekulardispersen Gemischen zweier Flüssigkeiten treten sehr mannigfache und verwickelte Verhältnisse auf. Ein besonders charakteristisches Verhalten zeigen z. B. Gemische von Alkohol-Wasser, die bei mittleren Konzentrationen ein Maximum der inneren Reibung haben, dessen absoluter Wert beträchtlich höher als die Viskositäten der reinen Komponenten ist. Wegen weiterer Einzelheiten muß auf die Lehrbücher verwiesen werden.[1]) Wie schon hier vorausgenommen sei, entspricht diesem Verhalten die außerordentliche Mannigfaltigkeit der Viskositätswerte bei emulsoiden Kolloiden durchaus.

Gaslösungen endlich scheinen kaum eine andere innere Reibung zu haben als das reine Lösungsmittel.[2])

---

wird. Proportional der Durchlaufszeit und der Dichte der Flüssigkeit ergibt sich die sog. relative Viskosität. Näheres über die Methodik siehe z. B. Ostwald-Luther-Drucker, Handb. f. physik.-chem. Messungen. 3. Auf. Leipzig 1910, S. 230.

[1]) Eine neuere Zusammenstellung von Viskositätsanomalien nebst eigenen Versuchen findet sich in der Dissertation von R. Kassel, Viskosität binärer Flüssigkeitsgemische. Leipzig 1910. Daselbst auch sehr reichliche Literaturangaben.

[2]) Diesbezügliche Messungen ergaben wenigstens bei den gewöhnlichen Gasen (O, N, CO_2, CH_4) keine deutlichen Unterschiede; Wo. Ostwald und A. Genthe, Zoolog. Jahrb., Abt. f. Biol., 18, 12 (1903).

2. Innere Reibung der Suspensoide. Als eine typische Eigenschaft suspensoider Kolloide kann die Tatsache bezeichnet werden, daß ihre innere Reibung meist nur wenig höher ist als die des reinen Dispersionsmittels. Dabei ist zunächst in Betracht zu ziehen, daß es sich bei normalen suspensoiden Lösungen fast stets um relativ verdünnte Systeme handelt (siehe S. 168ff.). Offenbar kann man sich aber auch den entgegengesetzten extremen Fall denken, bei dem die disperse feste Phase in bezug auf Masse das Dispersionsmittel überwiegt. Diesem Falle würden feste Pulver entsprechen, die nur von einer dünnen, aber kontinuierlichen Flüssigkeitshaut benetzt werden. Es ist bekannt, daß solche Systeme ganz außerordentlich große Viskositätswerte aufweisen können, so daß das ganze System Eigenschaften erlangt, welche an die eines festen Körpers erinnern. Man denke z. B. an Sand, der bei bestimmter Feuchtigkeit in Scheiben schneidbar ist, oder an die festen Schüppchen oder Krusten z. B. eingetrockneter kolloider Metalle. Es folgt hieraus, daß der Einfluß der Konzentration auf die Viskosität von Suspensoiden derartig beschaffen sein muß, daß die Viskosität bei mittleren Konzentrationen nur langsam ansteigt, um bei gewissen extremen Konzentrationen sehr plötzlich große Werte anzunehmen.

Es lassen sich indessen theoretisch zwei Konzentrationsgebiete vermuten, in welchen bei Suspensoiden eine verhältnismäßig plötzliche Zunahme der inneren Reibung erwartet werden kann. Schon oft (siehe z. B. S. 106ff.) ist darauf hingewiesen worden, daß benetzte Körper von einer Flüssigkeitshülle umgeben sind, die an ihnen haftet und sich in mehrfacher Hinsicht von der übrigen, „freien" Flüssigkeit unterscheidet. Bei Molekulardispersoiden bezeichnet man bekanntlich diese Komplexe von disperser Phase und „gebundenem" Lösungsmittel als Solvate, und analoge Erscheinungen sind zweifellos mindestens in allen den Fällen anzunehmen, bei denen eine disperse Phase vom Dispersionsmittel benetzt wird. Diese Flüssigkeitshüllen werden nun bei den Bewegungen der dispersen Teilchen, speziell bei ihrer Eigenbewegung (siehe § 27) mit herumgeschleppt und verlangsamen dieselben. Bei der endlichen Ausdehnung der Flüssigkeitshüllen läßt sich nun eine mittlere Konzentration denken, bei der zwar die Flüssigkeitshüllen noch unabhängig voneinander sind, immerhin aber die Beweglichkeit

der Teilchen dadurch hindern, daß sie häufig aneinanderstoßen und ein freies Ausweichen derselben einschränken. Die Teilchen vermögen dann zwar aneinander vorbeizugleiten, wie dies bei der Flüssigkeitsdeformation, welche zur Messung der inneren Reibung dient, notwendig ist, immerhin brauchen sie aber in diesem Falle längere Zeit, ehe die zum Durchfluß durch die Kapillare nötige Anordnung derselben eingetreten ist. Von dem zweiten, vorher besprochenen kritischen Konzentrationsgebiet, das sehr viel höher liegt, unterscheidet sich dieses erstere dadurch, daß hier die Flüssigkeitshüllen noch zusammenhanglos sind, während bei einem Kolloidgehalt von z. B. 99% die Flüssigkeitsschicht nur als kontinuierlich vorstellbar ist.

Die meisten Viskositätsmessungen an Suspensoiden beziehen sich auf das erste Konzentrationsgebiet, mit anderen Worten auf die verdünnten Suspensoide. Derartige Bestimmungen sind ausgeführt worden z. B. von J. Friedländer[1]), F. Bottazzi und G. d'Errico[2]) an Glykogenlösungen, von H. W. Woudstra[3]) usw. an Silber-Hydrosolen usw. Weitere Messungen an Übergangssystemen zwischen Suspensoiden und Emulsoiden z. B. an Eisenhydroxydsolen werden weiter unten mitgeteilt werden. Allerdings sind auch die Lösungen des Glykogens nur in kleinen Konzentrationen völlig typische Suspensoide, in den höheren dagegen emulsoiden Charakters. Dies geht schon daraus hervor, daß es gelingt, Sole von 26 resp. sogar 45% herzustellen.[4]) Immerhin aber ist ihr Verhalten in den kleineren Konzentrationen so typisch für suspensoide Lösungen, und weiterhin haben die genannten Autoren das ganze Konzentrationsgebiet so besonders ausführlich gemessen, daß eine Besprechung schon hier zweckmäßig erscheint.

J. Friedländer (l. c.), der anscheinend zuerst Suspensoide auf ihre innere Reibung hin untersucht hatte, fand zunächst fast gar keinen Unterschied im Vergleich zum reinen

[1]) J. Friedländer, Zeitschr. f. physik. Chem. 38, 430 (1901).

[2]) F. Bottazzi und G. d'Errico, Pflügers Arch. f. Physiol. 115, 359 (1906).

[3]) H. W. Woudstra, Z. f. physik. Chem. 63, 619 (1908). Chem. Weekblad 5, 303 (1908); van Bemmelen-Gedenkboek, S. 36 (1910).

[4]) Nach Z. Gatin-Gruszewska (Pflügers Arch. 102, 569, 1904) lassen sich bei sehr reinem Glykogen nur Lösungen von ca. 20% herstellen, während bei salzhaltigem Glykogen die Löslichkeit viel höher ist.

Dispersionsmittel. Für eine Kolophoniumsuspension (10 ccm einprozentiger alkoholischer Lösung pipettiert in 150 ccm Wasser) ergab sich bei 0.65 ° eine Viskosität von 598.4, nach 43-stündigem Stehen eine solche von 599.3, während reines Wasser eine solche von 599.6 hatte. Eine „sehr stark getrübte" Lösung von Silbersol (Ag-Credé) ergab 453.4, während reines Wasser 452.3 hatte. Diese Unterschiede sind kaum größer als die Versuchsfehler. Wennschon sich diese Versuche auf relativ verdünnte Systeme beziehen, so zeigen sie doch die charakteristische Kleinheit der Viskositätsänderung einer Flüssigkeit bei Aufnahme einer suspensoiden Phase.

Eingehendere Versuche stellten nun F. Bottazzi und G. d'Errico (l. c.) sowie H. W. Woudstra (l. c.) an. Ihre wichtigsten Resultate sind in Tab. 12 sowie in Fig. 22, S. 184

Tab. 12.
Innere Reibung von Suspensoiden.

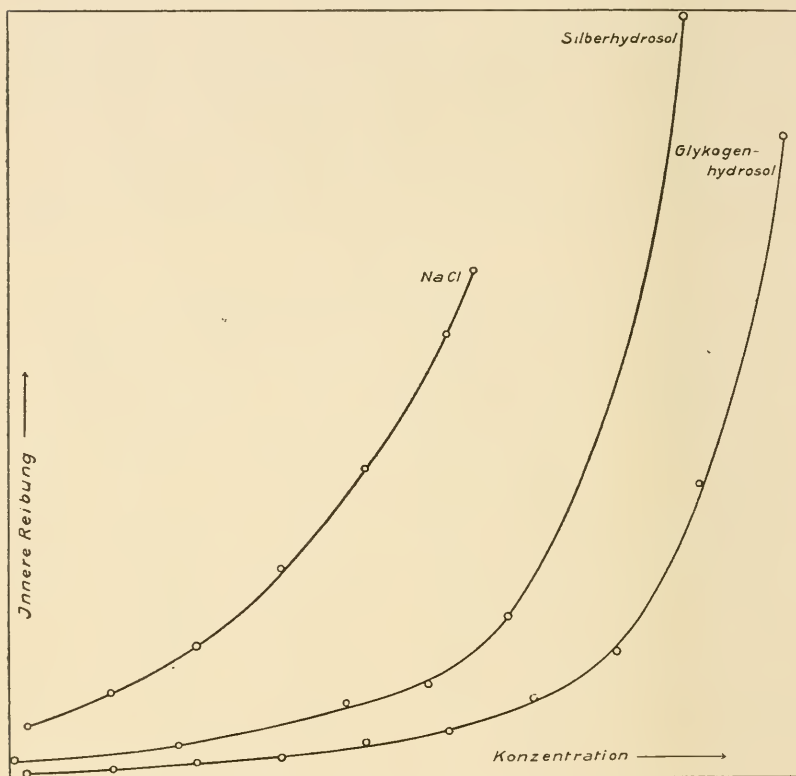
Silberhydrosol (nach H. W. Woudstra) Temp. 26°		Glykogenhydrosol (nach F. Bottazzi und G. d'Errico) Temp. 37°			NaCl zum Vergleiche: (nach Wo. Ostwald und A. Genthe)**) Temp. 20°		
Konzentration	Innere Reibung	Konzentration	Innere Reibung (Durchlaufszeit)		Konzentration	Innere Reibung	Δ
0.0000 %	1.0000	0 %	124 Sek.		0 %	56.2 Sek.	
0.9310	1.0013	1	129	33	1	56.58	4.0
1.9025	1.0021	5	157		10	60.21	
				51			5.8
2.887	1.0045	10	208		15	65.95	
				51			9.2
3.369	1.0057	15	259		20	75.24	
				191			12.2
3.850	1.0098	20	440		25	87.44	
				124(?)			16.2
4.904	1.0457	25	564*)		26.52	103.63	
				350		110.7	
		30	914				
				602			
		35	1516				
				2033			
		40	3549				
				4139			
		45	7688				

*) Von hier ab wurde mit einem andern Viskosimeter gemessen, dessen Durchlaufszeit zu der des ersten sich verhielt wie 1:2.6. Der Einheitlichkeit halber wurden hier die Werte auf den ersten Viskosimeterwert umgerechnet.

**) Wo. Ostwald und A. Genthe, Zoolog. Jahrb., Abt. f. Biol. 18, 1 (1903).

wiedergegeben worden. Zum Vergleich ist noch die entsprechende Kurve für NaCl (nach eigenen Messungen mit A. Genthe) eingetragen worden. Es zeigt sich in der Tat bei Betrachtung der Kurven und Tabellen, insbesondere auch der Differenzen für gleichgroße Konzentrationsintervalle, daß bei suspensoiden

Fig. 22.



Innere Reibung von Suspensoiden nach H. W. Woudstra und F. Bottazzi und G. d'Errico. Zum Vergleich ist die entsprechende Kurve für NaCl eingetragen.

Kolloiden bei gewissen Konzentrationen eine außerordentlich steile Zunahme der inneren Reibung einsetzt. Beim Silberhydrosol geschieht dies ungefähr bei 3.5 %, beim Glykogen bei ca. 30 %. Dagegen ist bei niedrigen Konzentrationen die Zunahme der Viskosität, wie aus der annähernd geraden Form der Kurvenanfänge hervorgeht, fast direkt proportional

dem Kolloidgehalt. Vergleicht man hierzu die Kurve für NaCl (0 — 25.52 %), so erweist sich diese als sehr viel stetiger gekrümmt. Es sei noch bemerkt, daß die Stetigkeit der Krümmung bei NaCl zunimmt mit steigender Temperatur, so daß die Kurve bei einer Temperatur, die der Messungstemperatur der beiden Kolloide entspräche, sich noch allmählicher krümmen würde.

Hervorgehoben sei noch die sehr geringe absolute Zunahme der inneren Reibung bei kleinen Kolloidkonzentrationen. So beträgt bei Silberhydrosol die Zunahme bei einem Kolloidgehalt von 3.85 % noch nicht ein Prozent (verglichen mit reinem Wasser), während sie bei 5 % NaCl 6.6 Prozent ausmacht. Bei Glykogen ist allerdings die Zunahme der Viskosität, absolut betrachtet, wesentlich größer (für 1 % Gehalt ca. 4 Prozent); indessen existieren ja auch Molekulardispersoide, wie z. B. Zucker in Wasser, deren innere Reibung, absolut betrachtet, wesentlich stärker zunimmt als z. B. bei NaCl, und weiterhin sind Glykogenlösungen, wie erwähnt, nicht als durchaus typische Suspensoide zu betrachten.

Was nun das Verhältnis der plötzlichen Steigerungen der inneren Reibung zu den oben (S. 81) besprochenen kritischen Konzentrationsgebieten anbetrifft, so entspricht das beim Silbersol beobachtete Verhalten bei ca. 3.5 % zweifellos dem ersten kritischen Gebiete. Es ist von großem Interesse und bestätigt überdies die Auffassung, daß verdünntere Glykogenlösungen suspensoiden Charakter haben, daß schon F. Bottazzi und G. d'Errico (l. c.) ein entsprechendes niedriges Konzentrationsgebiet auch bei diesen Kolloiden hervorheben. Bei dem gewählten Maßstab von Fig. 22 kommt die hier beobachtete Steigerung der inneren Reibung nicht zum Vorschein. Wohl aber ergibt sie sich deutlich aus den Zahlen von Tab. 12, aus denen bei Konzentrationen zwischen 15 und 20 % eine erstmalige, analoge starke Steigerung zu beobachten ist (siehe die Differenzen für gleiche Konzentrationsintervalle: 33, 51, 51, 191 usw.). Der in Fig. 22 zum Vorschein kommende steile Anstieg der Viskosität bei 45 % führt jedenfalls zu dem zweiten kritischen Konzentrationsgebiet, in dem das System die Werte der inneren Reibung von festen Körpern annimmt, wobei allerdings noch zu berücksichtigen ist, daß hier vermutlich der suspensoide Charakter des Systems einem mehr emulsoiden Platz gemacht hat.

3. Einflüsse auf die innere Reibung bei Suspensoiden.

Die Temperatur wirkt zunächst allgemein in derselben Weise auf die Viskosität der Suspensoide wie auf normale Flüssigkeiten: die innere Reibung nimmt ab mit steigender Temperatur. Eine Besonderheit suspensoider Lösungen verglichen mit dem entsprechenden Verhalten molekulardisperser Systeme oder des reinen Dispersionsmittels hat sich bisher nicht ergeben. Wohl aber ist von großer Wichtigkeit festzustellen, daß die Viskosität suspensoider Lösungen thermostabil ist, d. h., daß man dieselben Werte für eine bestimmte Temperatur erhält, gleichgültig ob man von einer höheren oder tieferen ausgeht. Die thermische Vorgeschichte hat also bei suspensoiden Kolloiden, analog wie bei Molekulardispersoiden, keinen Einfluß auf den Viskositätswert. Dies geht, wenigstens in erster Annäherung, aus Versuchen mit Glykogenlösungen hervor, die F. Bottazzi und G. d'Errico (l. c.) anstellten. Folgende Tabelle enthält diese Versuche.

Tab. 13.

Einfluß der thermischen Vorgeschichte auf die innere Reibung einer 10%igen Glykogenlösung (nach F. Bottazzi und G. d'Errico).

Temperatur	Durchlaufszeit in Sek. erwärmt	abgekühlt	
70°	120	123	— 3
60	137	143	— 6
50	157	164	— 7
40	189	191	— 2
30	234	233	+ 1
20	284	286	— 2

Die Abweichungen sind zwar meist einsinnig, doch gehen sie kaum über die Fehlergrenzen hinaus, namentlich wenn man berücksichtigt, daß die etwas zu hohen Werte bei den später angestellten Abkühlversuchen durch Verdunstung leicht erklärt werden können.

Dieses Verhalten suspensoider Lösungen steht in einem sehr ausgesprochenen Gegensatz zu dem der Emulsoide, wie weiter unten zu erörtern sein wird. Andrerseits ergibt sich hier interessanterweise einmal eine Analogie zwischen Suspensoiden und Molekulardispersoiden, im Gegensatz zu der

sonst stets in den Vordergrund tretenden Verwandtschaft letzterer Systeme mit emulsoiden Kolloiden.

Zusatz von Elektrolyten beeinflußt die Viskosität des suspensoiden Silberhydrosols (und wahrscheinlich aller Suspensoide) nach H. W. Woudstra (l. c.) in sehr charakteristischer Weise insofern, als der Zusatz eine Verminderung der Viskosität hervorruft. Aus dem Verhalten von Molekulardispersoiden wäre am nächstliegenden zu vermuten, daß die Viskositätsvermehrung des reinen Dispersionsmittels bei Zusatz eines Elektrolyten sich hinzuaddiert zu der Viskosität des Kolloids. Tatsächlich findet hier also das Umgekehrte statt. Allerdings ist dabei zu bemerken, daß diese Verringerung erst nach einiger Zeit, unter Umständen erst nach Tagen eintritt, sowie weiterhin mit einer Zustandsänderung des Kolloids, nämlich mit seiner Koagulation verknüpft ist. Folgende Tabelle veranschaulicht dies Verhalten.

Tab. 14.

Einfluß von Elektrolyten auf die innere Reibung von Silberhydrosol (nach H. W. Woudstra).

28 ccm Silbersol + 1 ccm K_2SO_4-Lösung = 0.015 Millimol

Zeit in Tagen	Innere Reibung
nach 4 Tagen	1.0507
„ 18 „	1.0126
„ 34 „	1.0047
„ 36 „ *	1.0088 (?)
„ 47 „ *	1.0043

Das Sternchen bedeutet, daß hier bereits Silber ausgefallen war.

Eine weitere Erscheinung, die eng mit der eben beschriebenen verwandt ist, besteht in dem Einfluß des Alters eines Suspensoids auf seine innere Reibung. H. W. Woudstra (l. c.) fand nämlich, daß Silbersole auch ohne Zusatz von Elektrolyten allmählich weniger viskos wurden. Der Zusammenhang mit den im vorigen Abschnitt beschriebenen Erscheinungen ergibt sich daraus, daß den meisten anorganischen Kolloiden von ihrer Darstellung her kleine Mengen von Elektrolyten beigemischt sind, die nun ebenfalls, wenn schon mit viel geringerer Geschwindigkeit koagulierend wirken (siehe hierzu Teil III, Stabilität kolloider Lösungen). Tab. 15 gibt für diesen Vorgang einen Beleg.

Tab. 15.

Einfluß des Alters auf die innere Reibung eines Silberhydrosols (nach H. W. Woudstra).

Alter in Tagen	Viskosität
3	1.0457
17	1.0201
$28^1/_2$	1.0107
37	1.0077
52*)	1.0118 (?)

*) Es hat sich bereits Silber abgesetzt; vermutlich ist durch Verstopfung der Kapillare der höhere Wert der Viskosität zu erklären.

Es sei hervorgehoben, daß die viskositätsvermindernde Wirkung der Elektrolyte und des Alterns bei Suspensoiden in direktem Gegensatz steht zu den entsprechenden Einflüssen auf die Viskosität der meisten Emulsoide, wie dies weiter unten näher zu erörtern sein wird.

4. Mechanische Theorie der Viskositätsverhältnisse bei Suspensoiden.

In neuester Zeit ist von E. Hatschek[1]) in einer sehr interessanten Studie von allgemeinen physikalischen Gesichtspunkten aus unternommen worden, die Viskositätsverhältnisse in Dispersoiden mathematisch zu behandeln. Die Einzelheiten der theoretischen Beweisführung müssen im Original eingesehen werden; von den Schlußfolgerungen seien die folgenden als besonders wichtig hervorgehoben.

Der Zuwachs an Viskosität einer Flüssigkeit durch Aufnahme einer dispersen Phase ergibt sich als direkt proportional dem Prozentsatz an fester Substanz, ist aber unabhängig vom Dispersitätsgrad und vom Teilchenabstand. Mathematisch lautet diese Abhängigkeit

$$\eta' = \eta \left(1 - \frac{9}{2} \cdot f\right)$$

wobei η' die Viskosität des Suspensoids, η die des reinen Dispersionsmittels und f das Verhältnis $\frac{\text{Volum der festen Substanz}}{\text{Gesamtvolum}}$ ist. Wählt man z. B., um sich eine Vorstellung von den durch die Formel umschriebenen Zahlenwerten zu machen, einen

1) E. Hatschek, Koll.-Zeitschr. 7, 301 (1910); weitere Studien z. B. über die Viskosität der Emulsoide sind in Vorbereitung.

Gehalt $\left(\frac{\text{Volum}}{\text{Volum}}\right)$ von 10 Proz. fester Substanz, so wächst die Viskosität des Dispersoids auf 1.45 des Dispersionsmittelwertes. Die maximale Viskosität, die ein Suspensoid gemäß dieser Formel haben könnte, beträgt (unter gewissen Voraussetzungen) das 2.8fache der inneren Reibung des reinen Dispersionsmittels. Wie ersichtlich stimmen diese theoretischen Resultate insofern durchaus mit der Erfahrung überein, als sie eine verhältnismäßig nur geringe absolute Viskositätserhöhung bei Suspensoiden voraussehen lassen. Es bedarf aber wohl noch weiterer Ausarbeitung, um die Viskositätsverhältnisse bei Suspensoiden z. B. die besondere Form der Konzentrationskurve auf die von E. Hatschek in vielversprechender Weise begonnene deduktive Weise ableiten zu können. Speziell erscheint die theoretische Folgerung, gemäß welcher der Dispersitätsgrad eines Suspensoids keinerlei Einfluß auf seine Viskosität hat, angesichts der Tatsache, daß eine solche Abhängigkeit zum mindesten bei Emulsoiden beobachtet worden ist (siehe weiter unten), nicht völlig überzeugend.

5. Innere Reibung d. Emulsoide. Literatur.

Die innere Reibung emulsoider Kolloide (und gröberer Emulsionen) ist im Verhältnis zu der Viskosität der Suspensoide namentlich in letzter Zeit ziemlich eingehend untersucht worden. Aus der schon recht reichhaltigen Literatur seien genannt die Arbeiten von P. von Schroeder[1]) (Gelatine), V. Henri, Lalou, A. Mayer, Stodel[2]), H. Garrett[3]) (Kieselsäure, Gelatine, Eiweiß), A. Müller[4]) (org. Koll.), E. Laqueur und O. Sackur[5]) (Kasein), Du Pré Denning[6]) (Eisenhydroxyd), W. B. Hardy[7]) (Globulin usw.), G. Fano, G. Rossi, O. Scarpa, J. Simon[8]) (Eiweiß,

---

[1]) P. von Schroeder, Z. f. physik. Chem. 45, 75 (1903).

[2]) V. Henri, Lalou, A. Mayer, Stodel, Compt. rend. Soc. de Biologie 55, 1668 (1903).

[3]) H. Garrett, Diss. Heidelberg 1903; Phil. Mag. [6] 6, 374 (1903).

[4]) A. Müller, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. 37, 11 (1903, 1904).

[5]) E. Laqueur und O. Sackur, Hofmeisters Beitr. 3, 193 (1903).

[6]) Du Pré Denning, Diss. Heidelberg 1904.

[7]) W. B. Hardy, Journ. Physiol. 33, 251 (1905); Proc. Roy. Soc. B. 79, 413 (1907).

[8]) G. Fano und G. Rossi, Arch. di Fisiol. 1, 492, 609 (1904) (Gummi, Stärke, Serum); G. Rossi, ibidem 2, 500 (1905); mit O. Scarpa, ibidem 2, 246 (1905) (Eisenhydroxydsol); G. Rossi, ibidem

Gummi arabic., Eisenhydroxyd usw.), S. Axelrod[1]) (Kautschuk), S. J. Levites[2]) (Gelatine, Agar usw.), W. Flemming[3]) (Kieselsäure), Wo. Pauli[4]) und Mitarbeiter (Eiweiß usw.), Gokun[5]) (Gelatine), W. Frei[6]) (Gelatine), V. Albanese[7]) (Eiweiß usw.), P. Schidrowitz und Goldsbrough[8]) (Kautschuk), G. Moruzzi[9]) (Säureeiweiß), F. Galdi[10]) (Theorie), H. Handowsky[11]) (Eiweiß), W. Biltz[12]) und Mitarbeiter (organische Farbstoffe), L. Michaelis und B. Mostynski[13]) (Eiweiß), F. Bottazzi und C. Victorow[14]) (Seifen), N. Sahlbom[15]) (Eisenhydroxydsol), W. E. Ringer[16]) (Säureeiweiß) usw.

2, 272, 599 (1905 (Albumin); E. Cavazzani, ibidem 2, 513 (1905) (Milch); G. Rossi, ibidem. 3, 171, 507 (1906) (in letzterer Arbeit eine allgemeine Zusammenfassung nebst Literaturverzeichnis von 127 Nummern bis zum Jahr 1906); J. Simon, ibidem. 4, 594 (1907); 5, 394, 402, 470, 477, 479 (1908) (Albumin + Alkohole) usw.

[1]) S. Axelrod, Gummizeitung 19, 1053 (1905); 20, 105 (1905); 23, 810 (1909); noch frühere Versuche bei C. O. Weber, Chem. of India-Rubber, London 1902, S. 80ff.

[2]) S. J. Levites, Koll.-Zeitschr. 2, 210ff. (1907).

[3]) W. Flemming, Z. f. physik. Chem. 41, 407 (1907).

[4]) Wo. Pauli (z. T. mit H. Handowsky, K. Schorr, R. Wagner, Samee usw.), Hofmeisters Beitr. 11, 415 (1908); Koll.-Zeitschr. 3, 2 (1908); Kolloidch. Studien am Eiweiß, Dresden 1908; Biochem. Zeitschr. 27, 296 (1910); Sitz. Ak. Wiss. Wien, 17. März 1910, 30. Juni 1910; Koll.-Zeitschr. 7, 241 (1910).

[5]) Gokun, Koll.-Zeitschr. 3, 84 (1908).

[6]) W. Frei, Transvaal Med. Journ. Ang. 1908.

[7]) V. Albanese, Arch. ital. Biol. 50, 387 (1909).

[8]) P. Schidrowitz und Goldsbrough, Journ. Soc. Chem. Ind. 28, 3 (1909); Koll.-Zeitschr. 4, 226 (1909).

[9]) G. Moruzzi, Bioch. Zeitschr. 22, 232 (1909).

[10]) F. Galdi, Il Tammazi, 3, Nr. 5; Gior. Ind. Sc. Med. 1909; Rivist. di chem. et micr. clinic. 9, 1909.

[11]) H. Handowsky, Bioch. Zeitschr. 25, 510 (1910); Koll.-Zeitschr. 7, 183, 267 (1910).

[12]) W. Biltz (mit A. von Vegesack, Steiner usw.), Z. f. physik. Chem. 73, 500 (1910).

[13]) L. Michaelis und B. Mostynski, Bioch. Zeitschr. 25, 401 (1910).

[14]) F. Bottazzi und C. Victorow, Rend. R. Ac. Linc. 19, 659 (1910).

[15]) N. Sahlbom, Koll.-chem. Beih. 2, Heft 3 (1910).

[16]) W. E. Ringer, van Bemmelen-Gedenkboek S. 243 (1910); daselbst reichlich Literatur.

Aus den überaus reichhaltigen Ergebnissen können hier nur die wichtigsten hervorgehoben werden.

6. Zeitliche Unbeständigkeit der inneren Reibung von Emulsoiden.

Die auffälligste Tatsache, die dem Forscher entgegentritt, welcher die Viskosität emulsoider Lösungen untersucht, ist die große zeitliche Unbeständigkeit der Viskositätswerte ein und derselben Kolloidlösung. Zwar wurde schon beim Verhalten der Suspensoide darauf hingewiesen, daß auch diese Systeme ihre Viskosität ändern, doch handelt es sich im letzteren Falle um außerordentlich viel langsamere Variationen. Während „spontane" Viskositätsänderungen bei gereinigten Suspensoiden meist erst nach Tagen festzustellen sind (siehe S. 187), verändern typische Emulsoide ihre innere Reibung häufig schon nach Minuten. Weiterhin ergibt sich als sehr interessanter Gegensatz (und möglicherweise als ein Unterscheidungsmerkmal zwischen suspensoiden und emulsoiden Kolloiden), daß die innere Reibung emulsoider Lösungen in der Regel spontan zunimmt mit der Zeit, während sie bei Suspensoiden, wie berichtet, abnimmt. Folgende Tabelle 16 und Fig. 23 geben ein Bild dieser Veränderungen.

Tab. 16.

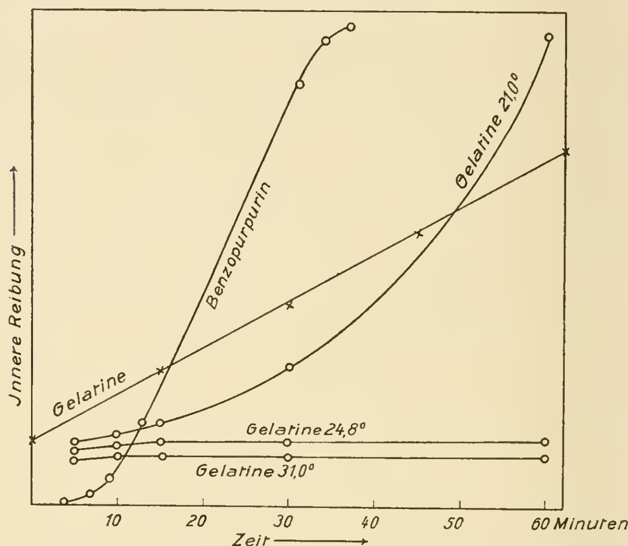
Zunahme der inneren Reibung von Emulsoiden mit der Zeit (nach P. von Schroeder, S. J. Levites und W. Biltz).

Gelatinelösung (P. von Schröder) Innere Reibung				Gelatinelösung (S. J. Levites) bei 25°		Benzopurpurin (W. Biltz) 0.4 % (25°)	
Zeit	bei 21.0°	bei 24.8°	bei 31.0°	Zeit	Innere Reibung	Zeit	Innere Reibung (Ausflußzeit)
n. 5 Min.	1.83	1.65	1.41	—	2.19	n. 4 Min.	75.4 Sek.
„ 10 „	2.10	1.69	1.41	n. 15 Min.	2.39	„ 7 „	75.8 „
„ 15 „	2.45	1.74	1.42	„ 30 „	2.59	„ 9 „	77.0 „
„ 30 „	4.13	1.80	1.42	„ 45 „	2.80	„ 13 „	81.2 „
„ 60 „	13.76	1.90	1.42	„ 60 „	3.00	„ 31 „	106.0 „
				„ 75 „	3.20	„ 34 „	109.0 „
				„ 90 „	3.40	„ 37 „	110.2 „
				nach 11 Stunden gelatiniert.			

Die allgemeinste Form der Variation der Viskosität mit der Zeit ist vermutlich die von W. Biltz und A. von Vegesack

(l. c.) bei Benzopurpurinlösungen gefundene S-förmige Kurve. M. a. W. nimmt beim Stehen einer emulsoiden Lösung die innere Reibung erst mit zunehmender Geschwindigkeit zu. Diesem Kurventeil entspricht auch wenigstens die erste der wiedergegebenen Kurven für Gelatine von P. von Schroeder (l. c.). Es folgt dann ein ungefähr gleichmäßiges Anwachsen der Viskosität, wie es sich im geradlinigen Verlauf des Kurvenmittelstückes zeigt. Diesem Stadium würde die von S. J. Levites (l. c.) gefundene Gerade entsprechen. Schließlich ergibt sich ein

Fig. 23.



Zunahme der inneren Reibung von Emulsoiden mit der Zeit (nach Versuchen von P. von Schroeder, S. J. Levites und W. Biltz).

Stadium abnehmender Viskositätszunahme, das sich graphisch in einer Krümmung der Kurve zur Zeitachse wiederspiegelt. Diesem Verhalten nach längerer Zeit entspricht nicht nur das letzte Stück der Benzopurpurinkurve, sowie (leise angedeutet) die Gelatinekurve von P. von Schroeder für 24.8°, sondern es folgt dies Stadium einfach aus der Notwendigkeit, daß z. B. eine gelatinierte Lösung zweifellos allmählich einen annähernd konstanten Viskositätswert annimmt, der aber von dem System erst nach längerer Zeit erreicht wird. Es ist nicht schwer, bei Berücksichtigung der gleich zu besprechenden Variabilität der Viskositätszunahme entsprechend verschiedenen

Versuchsbedingungen alle wiedergegebenen Kurven auf den S-Typus theoretisch zu reduzieren.

Wie die Versuche von P. von Schroeder (l. c.) an Gelatinelösungen zeigen, nimmt die zeitliche Variabilität der inneren Reibung sowohl absolut wie relativ ab mit steigender Temperatur. Wichtig ist auch, daß im allgemeinen die Alterserscheinungen um so deutlicher werden, je konzentrierter die Lösungen sind. Unter Umständen verhalten sich verdünnte Emulsoide ganz wie molekulare Lösungen, d. h. sind viskositätsbeständig oder zeigen vielleicht sogar eine Abnahme der inneren Reibung (siehe weiter unten S. 194). In diesem Sinne konnten W. Biltz und H. Steiner (l. c.) bei 50° nur bei Nachtblaulösungen von mehr als 3% deutliche Alterungserscheinungen beobachten. Was den Einfluß von Zusätzen, spez. von Salzen auf die Zeitvariabilität anbetrifft, so fand Gokun (l. c.), daß bei kleinen Zusatzmengen (z. B. von Ammoniumnitrat) die Viskosität von Gelatinelösungen schneller zunahm als ohne Zusatz, während bei mittleren Zusätzen (z. B. 0.32 bis 1.4 norm. $NH_4.NO_3$) die Viskosität fast konstant blieb. Bei sehr großen Konzentrationen (5.6 bis 6.4 norm. $NH_4.NO_3$) nimmt dagegen die Viskosität, analog wie bei Suspensoiden, ab mit der Zeit. Dies letztere Verhalten hängt zweifellos damit zusammen, daß bei derartig hohen Konzentrationen bereits „Aussalzeffekte", d. h. Koagulationswirkungen einzutreten beginnen (siehe das Kap. über Koagulation, Teil III). Folgende Tabelle gibt einige dieser übrigens nicht sehr genauen Messungen wieder.

Tab. 17.

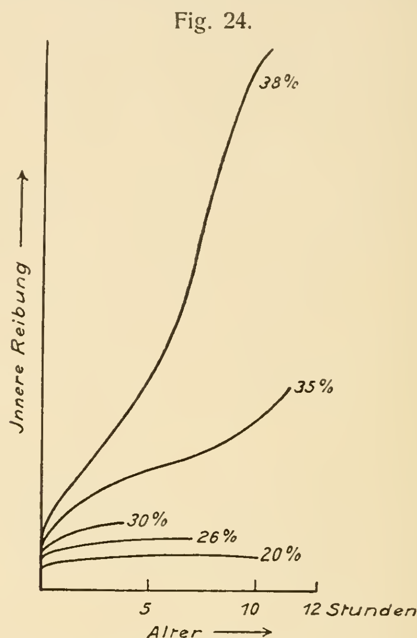
Einfluß von $NH_4.NO_3$-Zusatz auf die zeitliche Viskositätsänderung von Gelatinelösung (0.28%) nach Gokun.

Zeit	Innere Reibung. Konzentration des Zusatzes.										
	0	0.175 norm	0.35	0.7	1.05	1.4	2.1	2.8	3.5	4.2	5.6
—	1.36	1.77	1.15	1.09	1.07	1.05	1.05	1.07	1.07	1.13	1.30
nach 44 Stunden	1.42	1.80	1.70	1.41	1.35	1.12	1.05	1.05	1.06	1.08	1.18
„ 67 „	1.62	1.05(?)	1.77	1.54	1.32	1.15	1.07	1.01	1.06	1.08	1.18
„ 91 „	1.77	1.90	1.82	1.50(?)	1.32	1.17	1.07	1.05	1.08	1.08	1.15
„ 115 „	2.02	2.06	1.81	1.77	1.37	1.17	1.05	1.01	1.02	1.07	1.14

Bezüglich des Einflusses von Nichtelektrolyten seien die Versuche von J. Simon (l. c., 1907/8) über die Wirkung von Alkohol auf die zeitliche Viskositätszunahme bei Eiweißlösungen erwähnt. Dieser Autor fand, daß die innere Reibung um so stärker zunahm, je mehr Alkohol er zusetzte. Azeton wirkte ähnlich, die höheren Alkohole schwächer. Beistehende Fig. 24 gibt ein Bild dieser Wirkungen.

Über einen Fall, der den bisher betrachteten gegenüberstehen würde, in dem nämlich eine anscheinend emulsoide Lösung

Fig. 24.



Einfluß des Alters auf die innere Reibung von Serumalbumin mit Alkoholzusatz (nach J. Simon).

spontan, d. h. ohne erkennbare äußere Einwirkung beim Altern dünnflüssiger wird, ist von H. W. Woudstra[1]) an Kautschuksolen und zwar bei Toluolsolen berichtet worden. Da die Mitteilung nur vorläufigen Charakter hat, läßt sich nicht mit Sicherheit entnehmen, ob es sich hier um eine wirkliche Ausnahme handelt. Beim Tetrachlorkohlenstoffsol z. B. fand Woudstra, daß sich die Lösungen mit der Zeit trübten.[2]) Es

[1]) H. W. Woudstra, Koll.-Zeitschr. 5, 33 (1909).

[2]) Auch Dr. Brauer-Leipzig teilte mir mit, daß durch Absitzen-

erscheint daher nicht ausgeschlossen, daß wenigstens unter den Versuchsbedingungen des genannten Forschers koagulierende Lösungen vorlagen, deren Verhalten naturgemäß ein unregelmäßiges ist (siehe hierzu das Kap. über Koagulation in Teil III). Außerdem könnten die benutzten Systeme von ihrer Herstellung her (Aufquellen, Zerreiben, Filtrieren nur durch Glaswolle) noch größere Gallertstückchen enthalten haben, welche zu hohe Anfangswerte vortäuschten, sich aber im Laufe der Zeit gleichmäßig im Dispersionsmittel verteilten und auf diese Weise einen geringeren mittleren Viskositätswert verursachten. Weitere Untersuchungen sind also hier vonnöten.

Anschließen würden sich an die Beobachtung von H. W. Woudstra die Befunde von K. Schorr und H. Handowsky (l. c. 1910), daß Eiweißlösungen bei Alkalizusatz erst eine allmähliche Steigerung der inneren Reibung, dann aber ebenfalls eine langsame Abnahme zeigen. Hier sind unzweifelhaft chemische Veränderungen (hydrolytische Spaltungen etc.) die primären Vorgänge, welche sekundär ein Herabsinken der Viskosität verursachen, analog etwa den verflüssigenden Wirkungen von Fermenten etc. (siehe auch weiter unten S. 198).

7. Einfluß der mechanischen Vorbehandlung auf die innere Reibung von Emulsoiden.

Ein höchst merkwürdiger Einfluß auf die innere Reibung emulsoider Lösungen zeigt sich in der Tatsache, daß mechanische Behandlung wie andauerndes Schütteln, aber auch einfach mehrmaliges schnelles Durchpressen durch eine Kapillare z. B. im Viskosimeter selbst, eine Verminderung des Viskositätswertes zur Folge hat. Derartige Erscheinungen sind von Gokun (l. c.), W. Biltz (l. c.) u. a. angegeben worden und zeigen, daß auch in anscheinend völlig tropfbaren Flüssigkeiten eine Art „Struktur" vorhanden ist, die durch die angegebene mechanische Behandlung zerstört wird. Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß diese „Struktur" in Flüssigkeiten eng zusammenhängt mit den mehrfach erwähnten Dis-

lassen und Filtrieren anfänglich völlig „geklärte" Lösungen von gereinigtem Kautschuk nach Wochen Flocken ausschieden. — Inzwischen habe ich an Kautschuk-Benzolosolen selbst analoge Erfahrungen machen können.

persionsmittelmembranen, welche u. a. auch zur Erklärung des ersten Viskositätsmaximums bei Suspensoiden (siehe S. 181) herangezogen wurden. Man könnte z. B. annehmen, daß bei größeren Konzentrationen sich die Dispersionsmittelmembranen zusammenschließen, etwa wie in Fig. 14 auf S. 107 veranschaulicht wurde, und daß die mechanische Behandlung die einzelnen Hüllen wieder auseinanderreißt. Hierfür spricht u. a. auch die Tatsache, daß nach W. Biltz und H. Steiner (l. c.) die Erscheinung besonders stark bei konzentrierteren Lösungen auftritt, und daß bei genügend intensivem Schütteln Lösungen verschiedenen Alters auf praktisch konstante Viskositätswerte gebracht werden konnten (siehe die folgende Tabelle). Näher wird auf diese Verhältnisse bei der Besprechung der Gelatinierungsvorgänge (Teil III) einzugehen sein[1].

Als Beispiel diene folgende Tabelle nach W. Biltz und H. Steiner (l. c.) über den Einfluß des Schüttelns auf die Viskosität einer 2.7 %igen Nachtblaulösung.

Tab. 18.

Einfluß des Schüttelns auf die Viskosität einer 2.7 %igen Nachtblaulösung (nach W. Biltz und H. Steiner).

Ohne Schütteln	Nach Schütteln	
	a	b
151.5	1182	117.0
143.4	118.0	117.0
139.9	118.4	117.4

8. Einfluß des „Impfens“ auf die innere Reibung von Emulsoiden.

Ebenfalls sehr eigentümlich erscheint die z. B. von H. Garrett (l. c.) bei Leimlösungen, von W. Biltz und H. Steiner (l. c.) bei Nachtblau beobachtete Erscheinung, daß die spontane Viskositätsvermehrung durch Zusatz von kleinen Mengen bereits gealterter oder gelatinierter Lösungen merklich beschleunigt wird. Folgende Tabelle nach W. Biltz und H. Steiner (l. c.) veranschaulicht dies Verhalten.

---

[1]) Erwähnt sei, daß nach H. Zangger gewöhnliche Milch dieselbe Erscheinung zeigt.

Tab. 19.

Einwirkung des Impfens auf die innere Reibung von technischen Nachtblaulösungen (25°).

Prozentgehalt	Durchlaufszeit ohne Impfen			Durchlaufszeit nach Impfen				
	sofort	n. 1 Tag	n. 6 Tagen	sofort	n. ½ Std.	n. 1 Std.	n. 2 Std.	n. 1 Tag
0.90	77.2″	78.5″	78.5″	79.2″	—	—	—	78.8″
1.35	79.3	82.0	81.6	82.2	—	—	—	82.0
1,80	77.6	85.6	—	83.2	85.2	86.1	85.6	85.9
2.25	85.2	91.3	102.6	88.9	88.9	91.6	103.3	—

Wie die Tabelle lehrt, tritt auch diese Erscheinung merklich erst bei höheren Kolloidkonzentrationen auf.

Es sei nun gleich betont, daß diese Erscheinung, wie von P. von Schroeder (l. c.) ausführlich gezeigt wurde, eine chemische Veränderung des Leims, und zwar vermutlich eine hydrolytische Spaltung desselben zur Grundlage hat. Dies geht nicht nur daraus hervor, daß die Abnahme der Viskosität mit der Erhitzungsdauer irreversibel ist sowie weiterhin der Geschwindigkeitsgleichung für gewöhnliche chemische Reaktionen (erster Ordnung) folgt, sondern u. a. auch daraus, daß sich nach längerem Erhitzen aus der Lösung spontan Niederschläge absetzen, die vermutlich zu den chemischen Reaktionsprodukten gehören (Wo. Ostwald[1]). Ganz analoge Betrachtungen gelten mit großer Sicherheit auch für die Viskositätsänderungen z. B. von Kieselsäure beim Erwärmen usw. (siehe W. Flemming, l. c.). Die Richtigkeit dieser Auffassung geht weiterhin daraus hervor, daß längeres Erhitzen zwar häufig, nicht jedoch notwendig und ausnahmslos die Viskosität eines Emulsoids herabsetzt. So fanden z. B. W. Biltz und H. Steiner (l. c.), daß die emulsoiden Lösungen des Nachtblaus auch nach 7stündigem Kochen ihre Auslaufszeit nicht verändert hatten. —

Die in den Abschnitten 3 bis 8 beschriebenen Einflüsse

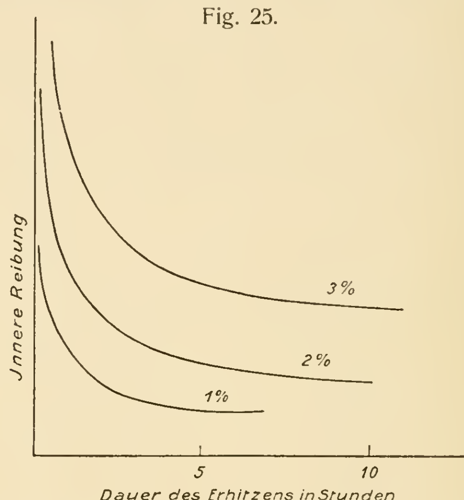
[1]) Wo. Ostwald, Pflügers Arch. 109, 277 (1905). — An die Variation der inneren Reibung von Emulsoiden infolge hydrolytischer Spaltung schließen sich die entsprechenden Viskositätsänderungen von Eiweißlösungen z. B. bei der Verdauung an. Näheres hierüber ist in der physiol. Literatur einzusehen, z. B. in W. M. Bayliss, Wesen d. Enzymwirkung (Dresden 1910), S. 27.

sind nun stets zu berücksichtigen, wenn man genauere Viskositätsbestimmungen an emulsoiden Lösungen ausführt. Infolgedessen mußte ihre Besprechung der Darstellung der Beziehungen zwischen innerer Reibung, Konzentration, Temperatur usw. vorausgeschickt werden.

9. *Einfluß der thermischen Vorgeschichte auf die innere Reibung von Emulsoiden.*

Gerade bei den am häufigsten untersuchten, typischen Emulsoiden, den Lösungen der Gelatine, des Agar usw. ist ganz analog wie eine mecha-

Fig. 25.



Einfluß des Erhitzens auf die innere Reibung von Gelatinelösungen (nach P. von Schroeder).

nische auch eine thermische Vorbehandlung von merklichem Einfluß auf die Viskosität. Längeres Erhitzen verringert die innere Reibung dieser Lösungen. Es gelingt z. B., Gelatine- oder Leimlösungen durch anhaltendes Kochen derart zu verändern, daß sie beim Abkühlen nicht mehr die Gallertform annehmen, d. h. nicht mehr „gelatinieren". Fügt man zu einer solchen, durch langes Kochen modifizierten Gelatinelösung genügende Mengen Alkohol, so fällt ein hellgelblicher Niederschlag aus, der sich schon bei Zimmertemperatur glatt im Wasser auflöst, im Gegensatz zu dem auf gleiche Weise erzeugten Niederschlag normaler Gelatine, der in kaltem Wasser bekanntlich nur „quillt". Diese Erscheinung wurde

bereits von Moritz Traube[1]) im Jahre 1867 gefunden. Der genannte Forscher bezeichnete die nicht mehr gelatinierende Modifikation als „β-Gelatine (Leim)“, im Gegensatz zu der normalen, gelatinierenden „α-Form“. Folgende Tabelle 20 nach P. von Schroeder (l. c.) und Fig. 25 demonstrieren die geschilderte Abhängigkeit. Weitere Versuche über gereinigte Gelatine (Glutin), Agar und α-thymonukleinsaures Natrium, die zu völlig analogen Resultaten führten, hat S. J. Levites[2]) angestellt.

Tab. 20.

Einfluß des Erhitzens auf die innere Reibung von Gelatinelösungen (nach P. von Schroeder).

Dauer des Erhitzens (auf ca. 100°) in Stunden	Innere Reibung		
	1 % Gelatine	2 %	3 %
0.5	1.29	1.75	—
1.0	1.23	1.55	—
1.5	1.20	1.49	—
2.0	1.17	1.47	1.76
2.5	1.15	—	—
3.0	1.14	1.37	1.68
3.5	1.13	—	—
4.0	1.13	1.32	1.56
4.5	1.11	—	—
5.0	—	1.30	1.54
5.5	1.11	—	—
6.0		1.28	1.50
7.0		1.26	1.47
8.0		1.25	1.47
9.0		—	1.44
10.0		1.24	1.42
12.0		1.23	1.40
14.0		1.22	1.39
16.0		1.22	1.39

10. Einfluß der Konzentration auf die innere Reibung von Emulsoiden.

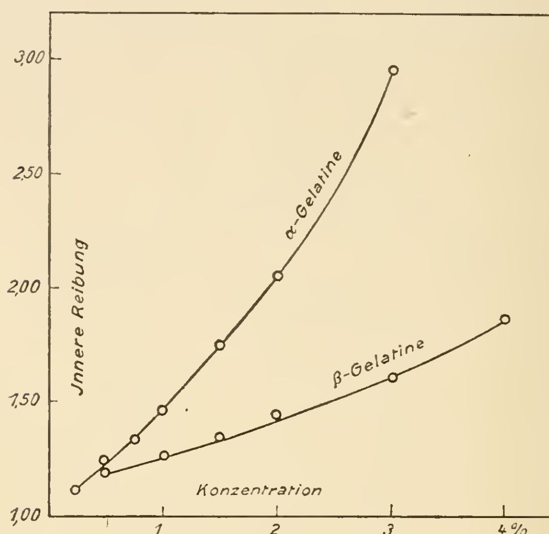
Der Einfluß der Konzentration auf die Viskosität der Emulsoide ähnelt dem der suspensoiden Lösungen. Dies geht ohne weiteres aus dem Vergleich umstehender Fig. 26 mit Fig. 22 auf S. 184 hervor, wobei zweckmäßig nur

[1]) M. Traube, Reicherts u. Du Bois Reymonds Arch. 1867, S. 87ff.

[2]) S. J. Levites, Koll.-Zeitschr. 2, 239 (1907).

die Kurven bei annähernd gleichen Temperaturen verglichen werden. Beispiele sind in den folgenden Tabellen nach S. J. Levites (l. c.) über Gelatinelösungen und W. Biltz und H. Steiner (l. c.) über Nachtblaulösungen enthalten.

Fig. 26.



Einfluß der Konzentration auf die innere Reibung von Gelatinelösungen bei 35° (nach S. J. Levites).

Tab. 21.

Einfluß der Konzentration auf die innere Reibung von Gelatinelösungen (nach S. J. Levites).

α-Gelatine bei 35°		β-Gelatine bei 35°	
Prozentgehalt	Innere Reibung	Prozentgehalt	Innere Reibung
0.25	1.10	0.5	1.186
0.5	1.22	1.0	1.262
0.75	1.32	1.5	1.332
1.0	1.46	2.0	1.432
1.5	1.75	3.0	1.603
2.0	2.05	4.0	1.856
3.0	2.96		

Tab. 22.

Einfluß der Konzentration auf die innere Reibung von Nachtblaulösungen (nach W. Biltz und H. Steiner).

Technisches Nachtblau						Gereinigt. Nachtblau	
bei 50°		bei 25°		bei 0°		bei 25°	
Konz.	Innere Reib.	Konz.	Innere Reibung nach 6 Tagen	Konz.	Innere Reib.	Konz.	Innere Reib.
0.225 %	1.007	0.025 %	0.985	0.225 %	1.009	0.25 %	1.008
0.45	1.019	0.045	0.990	0.45	1.026	0.50	1.027
0.675	1.027	0.090	0.994	0.675	1.042	0.75	1.058
0.90	1.041	0.145	0.997	0.90	1.068	1.00	1.068
1.125	1.054	0.180	0.996	1.125	1.101	1.25	1.091
1.35	1.071	0 225	1.006	1.35	1.132	1.50	1.106
1.575	1.090	0.270	1.006	1.575	1.176	1.75	1.145
1.80	1.097	0.315	1.006	1.80	1.180	2.00	1.171
2.025	1.125	0.360	1.008			2.25	1.221
2.25	1.142	0.405	1.014			2.50	1.263
2.475	1.157	0.450	1.019			2.75	1.334
2.70	1.178	0.495	1.020			3.00	1.403
3.15	1.240	0.540	1.033				
3.60	1.298	0.6075	1.037				
4.05	1.393	0.675	1.042				
4.50	1.455	0.7875	1.054				
		0.900	1.022				
		1.0125	1.065				
		1.125	1.080				
		1.237	1.110				
		1.35	1.105				
		1.575	1.139				
		1.80	1.182				
		2.025	1.272				
		2.25	1.390				
		2.475	1.480				
		2.70	1.525				

Allgemein ist hervorzuheben, daß die hier wiedergegebenen Messungen sich entweder auf sehr niedrige Emulsoidkonzentrationen, oder aber auf das Verhalten bei höheren Temperaturen beziehen. Wie jedem Experimentator, der einmal mit Gelatine oder Agar zu tun gehabt hat, bekannt ist, gibt es bei typischen Emulsoiden gewisse ausgezeichnete Konzentrationen

und zugehörige Temperaturen, bei welchen die Lösung die Form einer „Gallerte“ annimmt. So wurden z. B. bei den wiedergegebenen Messungen am Nachtblau Lösungen über 1.575% bei 0° so zäh, daß sie nicht mehr durch das Viskosimeter flossen usw. Näheres wird über diese Erscheinung später mitgeteilt werden (im Kap. über Gelatinierung, Teil III). Hier sei nur darauf aufmerksam gemacht, daß die Tatsache der Gelatinierungskonzentration (bei gegebener Temperatur) zeigt, daß der Einfluß der Konzentration auf die Viskosität typischer Kolloide ein außerordentlich großer ist. So durchläuft die innere Reibung z. B. von Agarlösungen (bei Zimmertemperatur) innerhalb der ersten 2% alle Werte zwischen dem des reinen Wassers und denen eines festen Stoffes. Zieht man bei diesen Überlegungen nicht Gewichtsprozente in Betracht, sondern versucht, analog wie bei Molekulardispersoiden, molekulare Konzentrationen auch bei Kolloiden anzuwenden, so erscheint der große absolute Wert sowie der steile Anstieg der Viskosität von Emulsoiden noch bemerkenswerter.

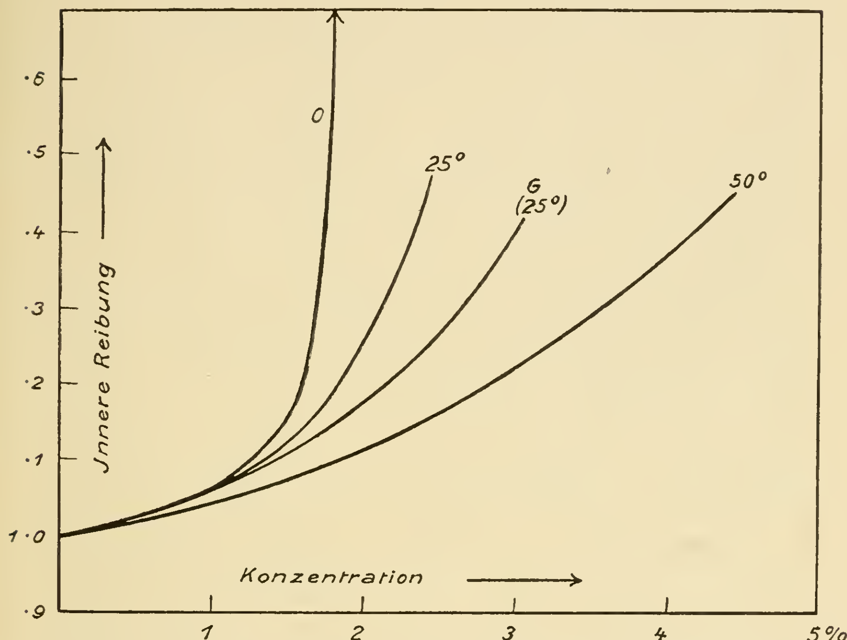
Der Einfluß der Temperatur auf den Konzentrationseinfluß äußert sich dadurch, daß abnehmende Temperatur (siehe Fig. 27) den Anstieg noch steiler gestaltet, zunehmende ihn verflacht. Dies Verhalten ist analog dem der Molekulardispersoide und vermutlich auch dem der Suspensoide.

Zusätze, z. B. Salze, scheinen nach den nicht zahlreichen bisherigen Versuchen ähnlich wie Temperaturveränderungen eine Verstärkung oder Abschwächung der Kurvenkrümmung zu verursachen. Bei dem durch ca. 43% Glaubersalz verunreinigten technischen Nachtblau bewirkt eine Reinigung ein Abschwächen der Krümmung, wirkt also wie Temperaturerhöhung. Es erscheint aber keineswegs ausgeschlossen, daß der Zusatz anderer Salze, z. B. Chloride, Nitrate usw., einen entgegengesetzten Einfluß auf die Gestalt der Konzentrationskurve ausübt. Analoge Betrachtungen gelten für die Einflüsse chemischer Veränderung auf die Konzentrationskurve, wofür die Tabellen und Kurven für α- und β-Gelatine als Beispiel dienen können.

Eine mathematische Formulierung des Konzentrationseinflusses auf die Viskosität der Emulsoide, welche mittels einer Gleichung das ganze Konzentrationsgebiet darstellt, ist bisher nicht gefunden, übrigens ebensowenig wie für alle Molekular-

dispersoide (siehe S. J. Levites, l. c.; daselbst Literatur). Andererseits legt die außerordentliche Regelmäßigkeit z. B. der Biltzschen Kurven (Fig. 27) es nahe, eine allgemeine, wenn auch zunächst nur empirische Gleichung aufzusuchen. Das reichliche Zahlenmaterial wurde u. a. auch mitgeteilt, um eine Anregung in diesem Sinne zu geben.

Fig. 27.



Einfluß der Konzentration auf die innere Reibung von Nachtblaulösungen (nach W. Biltz und H. Steiner).
G (25°) veranschaulicht das Verhalten des gereinigten Nachtblaus.

11. Einfluß der Temperatur auf die innere Reibung von Emulsoiden. Außer den in den vorigen Abschnitten beschriebenen Einflüssen der Temperatur auf die Viskosität emulsoider Lösungen existiert natürlich eine Beziehung zwischen Temperatur und den Viskositätswerten, die man beim Konstanthalten aller übrigen Faktoren erhält. Systematische Untersuchungen über größere Temperaturgebiete, welche die angeführten Nebeneinflüsse berücksichtigen, scheinen noch nicht vorzuliegen. Aus bereits angegebenen Gründen kämen hierfür auch nur verdünnte Emulsoide in Frage. Wohl aber lassen

sich ungefähre Schätzungen über den durchschnittlichen Temperaturkoeffizienten der inneren Reibung bei Emulsoiden angeben. So verändert sich die innere Reibung des reinen Wassers zwischen 21 und 31° um ca. 18%. Die Viskosität einer ca. 3%igen Gelatinelösung variiert dagegen nach P. von Schroeder (l. c.), gemessen nach einstündigem Stehen, in demselben Temperaturintervall zwischen 1,42 und 13,76, d. h. also um fast 1000%. Die absolute Zähigkeit einer 1,8%igen Nachtblaulösung steigt nach W. Biltz und H. Steiner (l. c.) zwischen 25 und 0° von 10,5 auf 32, d. h. auf das Dreifache, während diejenige des Wassers sich nur um das Doppelte vermehrt usw. Zieht man höhere Konzentrationen in Betracht, so wächst die Veränderlichkeit der Viskosität innerhalb enger Temperaturintervalle ins Außerordentliche. Die in Teil III näher zu besprechende Existenz von Gelatinierungs- und Schmelzpunkten bedeutet nämlich in bezug auf die Viskosität des Systems nichts anderes, als daß die Werte des letzteren bei einem Temperaturunterschied ev. von 1° und weniger von denen eines tropfbar flüssigen Gebildes zu denen eines festen Körpers übergehen und umgekehrt.

12. Einfluß von Zusätzen auf die innere Reibung von Emulsoiden.

Neben den bereits geschilderten Einflüssen von Zusätzen auf die zeitliche Variabilität, die Konzentrationsfunktion usw. sind besonders eingehend die Wirkungen auf die „reinen", d. h. bei Konstanthaltung der genannten Nebeneinflüsse gemessenen Werte der inneren Reibung untersucht worden. Aus der großen Fülle der hier zu verzeichnenden Resultate seien die folgenden herausgehoben; Einzelheiten müssen in der zitierten Originalliteratur eingesehen werden.

Was zunächst den besonders wichtigen Einfluß der Salze anbetrifft, so leidet die Eindeutigkeit der meisten früheren Messungen darunter, daß meist sehr unreine, d. h. bereits mit Elektrolyten versehene Präparate verwendet wurden. Erst in neuster Zeit ist in einer überaus sorgfältigen und eingehenden Reihe von Arbeiten durch Wo. Pauli und Mitarbeiter (l. c.) gezeigt worden, wie außerordentlich geringe Mengen mancher Elektrolyte genügen, um wesentliche Änderungen in der Viskosität organischer Emulsoide hervorzurufen (siehe weiter unten). Immerhin sind natürlich die Versuche

mit handelsüblich, oder mit gewöhnlichen Laboratoriumsmethoden annähernd, gereinigten Präparaten nicht wertlos, namentlich da solche Kolloide nicht nur durchgängig in der Technik, sondern auch für viele andere wissenschaftliche Zwecke ausschließlich benutzt werden.

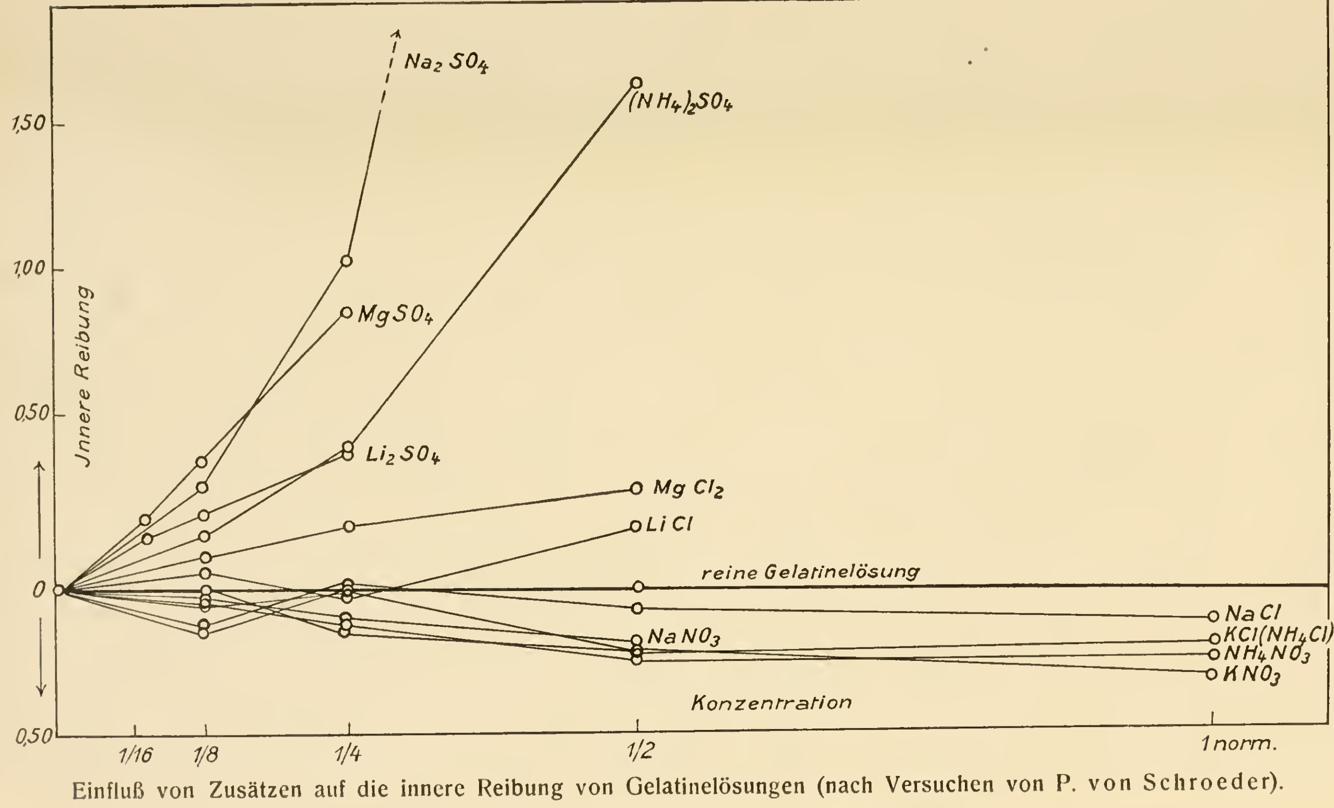
Weiterhin muß unterschieden werden zwischen den Wirkungen der Salze auf die Viskosität zeitlich stabiler und denen auf die Viskosität zeitlich instabiler Emulsoide. Bei den letzteren (z. B. bei Gelatine usw.) ist zu unterscheiden zwischen einem Anfangswert der Viskosität, unmittelbar nach Zusatz des Salzes, und dem späteren, ev. nur asymptotisch erreichbaren Endwert. Der Anfangswert entspricht z. B. bei Gelatine nach den Versuchen von P. von Schroeder (l. c.), S. J. Levites (l. c.), Gokun (l. c.) fast stets völlig der Mischungsregel: Salze, welche die innere Reibung des Wassers erhöhen, tun dies auch bei der Kolloidlösung und umgekehrt. Sehr verschieden hierzu verhalten sich die Endwerte von Gelatinelösungen bei variierenden Salzzusätzen. In Tab. 23 und Fig. 28 sind derartige Viskositätswerte von Gelatinelösungen nach einstündigem Stehen aus den Messungen von P. von Schroeder (l. c.) zusammengestellt. Tab. 23 Abteilung B enthält die Differenzen zwischen Salzgelatine und reiner Gelatine. Ist die Differenz positiv, so bedeutet dies, daß die innere Reibung der Gelatine durch Salzzusatz erhöht wurde, ist sie negativ, so findet eine Verminderung der Viskosität unter den für Gelatine gefundenen Wert statt.

Es ergibt sich, daß Sulfate in allen Konzentrationen die innere Reibung der Gelatine wesentlich erhöhen, während Chloride und Nitrate sie im wesentlichen erniedrigen, mit Ausnahme von $MgCl_2$ und den höheren Konzentrationen von LiCl. Weiterhin zeigt sich aber ein sehr komplizierter Konzentrationseinfluß der Salzzusätze, insofern als speziell bei den Chloriden in mittleren Konzentrationen (ca. $^1/_4$ norm.) ein Maximum der Viskosität zu bemerken ist, das gelegentlich sogar über den Wert der reinen Gelatinelösung hinausgeht. Weitere Einzelheiten sind aus der Tabelle und den Kurven zu entnehmen.[1])

---

[1]) Es sei nochmals daran erinnert, daß bei äußerst reiner Gelatine die Salzeinflüsse möglicherweise ganz anders ausfallen werden.

Fig. 28.



Einfluß von Zusätzen auf die innere Reibung von Gelatinelösungen (nach Versuchen von P. von Schroeder).

Tab. 23.

A. Einfluß von Salzen auf die innere Reibung von Gelatinelösungen nach einstündigem Stehen (nach P. von Schroeder).

Salz	Konzentration 1/8 norm.	1/2 norm.	1/4 norm.
Reine Gelat.	1.78	1.73	1.78
Na_2SO_4	2.11	2.72	9.41
K_2SO_4	1.97	—	—
$(NH_4)_2SO_4$	1.95	2.21	3 32
Reine Gelat.	1.68	1.68	1.68

	Konzentration 1/16 norm.	1/8 norm.	1/4 norm	1/2 norm.
Li Cl	—	1.73	1.78	1.66
$MgCl_2$	—	1.76	2 00	1.88
Li_2SO_4	1.85	1.92	2.15	—
$MgSO_4$	1.90	2.12	2.42	—

Salz	Konzentration 1/8 norm.	1/4 norm.	1/2 norm.	1 norm.
Reine Gelat.	1.88	1.70	1.83	1.71
Na Cl	1.76	1.71	1.74	1.59
K Cl	1.80	1.67	1.60	1.51
NH_4Cl	1.73	1.69	1.60	1.51
Reine Gelat.	1.65	1.68	1.76	1.70
$NaNO_3$	1.63	1.57	1.56	—
KNO_3	1.65	1.53	1.52	1.48
NH_4NO_3	1.61	1.52	1.49	1.45

B. Differenzen zwischen der inneren Reibung der Salzgelatinelösungen und der reinen 1%igen Gelatine.

	Na	K	NH_4	Mg	Li
SO_4 1/16 norm.	—	—	—	+ 0.22	+ 0.17
„ 1/8 „	+ 0.33	+ 0.09	+ 0.17	+ 0.44	+ 0.24
„ 1/4 „	+ 1.01	—	+ 0.48	+ 0.94	+ 0.47
„ 1/2 „	+ 7.63	—	+ 1.64	—	—
Cl 1/8 „			— 0.15	+ 0.10	+ 0.05
„ 1/4 „	— 0.12	— 0.08	— 0.01	+ 0.20	— 0.02
„ 1/2 „	+ 0.01	— 0.03	— 0.23	+ 0.32	+ 0.20
„ 1 „	— 0.09	— 0.20	— 0.20	—	—
NO_3 1/8 „	— 0.12	0.00	0.04	—	—
, 1/4 „	— 0.02	— 0.15	— 0.16	—	—
„ 1/2 „	— 0.11	— 0.24	— 0.27	—	—
„ 1 „	— 0.20	— 0.32	— 0 25	—	—

Ein Pluszeichen bedeutet, daß die innere Reibung der Salzgelatine größer ist als die der reinen Gelatine, ein Minuszeichen das Umgekehrte.

Ordnet man die Anionen der zugesetzten Salze in Hinsicht auf ihre Wirkung, so erhält man die Reihe



$$SO_4 > Cl > NO_3$$

Bei den Kationen ergeben sich entsprechend der Konzentration einige Verschiebungen; benutzt man die Werte für $^1/_8$ norm., so erscheint bei Sulfaten und Chloriden die Reihenfolge



$$Mg > Na > Li = NH_4 > K$$

Es wird sich im III. Teile des Buches, bei der Besprechung des Einflusses der Salze auf die Zustandsänderungen der Kolloide, reichlich Gelegenheit ergeben, auf diese „Ionenreihen", die man zu Ehren des ersten Forschers, der sie bei Kolloiden auffand, auch als die „Hofmeisterschen Ionenreihen" bezeichnet, zurückzukommen. Desgleichen wird später ausführlich gezeigt werden, daß auch die komplizierten Einflüsse der Konzentration der Salze nicht nur zufällige oder vereinzelte Erscheinungen sind, sondern vielmehr sehr allgemeine Charakteristika der Beziehungen zwischen Salzzusatz und Zustandsänderungen kolloider Systeme.

Von P. von Schroeder (l. c.) wurde weiterhin der wichtige Einfluß von Säuren und Alkalien auf die Viskosität von Gelatinelösungen untersucht. Seine Resultate sind in Tab. 24 und Fig. 29 enthalten. Es zeigt sich auch hier ein komplizierter Konzentrationseinfluß, insofern als bei gewissen kleinen Konzentrationen, $^1/_{256}$ norm. bei HCl und $^1/_{128}$ norm. bei NaOH, ein Maximum der Viskosität vorhanden ist, während die Werte bei Zusätzen über $^1/_{32}$ norm. unter den Wert der normalen Gelatinelösung gehen.

Tab. 24.

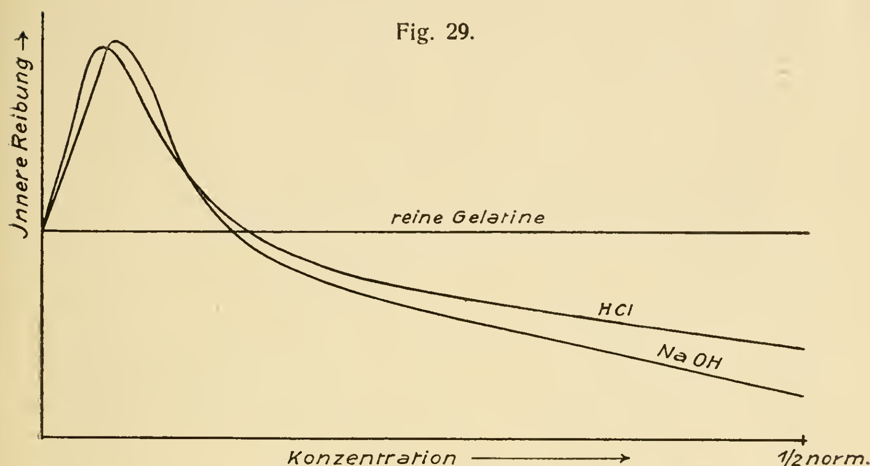
Einfluß von HCl und NaOH auf die innere Reibung von Gelatinelösungen (nach P. von Schroeder).

HCl		NaOH	
Konzentration	Innere Reibung	Konzentration	Innere Reibung
0	1.40	0	1.40
$^1/_{512}$ norm.	1.55	$^1/_{512}$ norm.	1.52
$^1/_{256}$	1.76	$^1/_{256}$	1.60
$^1/_{128}$	1.68	$^1/_{128}$	1.79
$^1/_{64}$	1.58	$^1/_{64}$	1.62
$^1/_{32}$	1.42	$^1/_{32}$	1.38
$^1/_{16}$	1.25	$^1/_{16}$	1.25
$^1/_8$	1.17	$^1/_8$	1.10
$^1/_4$	1.12	$^1/_4$	1.10

Ganz analoge Konzentrationseinflüsse auf die Viskosität von Seifenlösungen haben, speziell für die Wirkung von Laugen, F. Bottazzi und C. Victorow (l. c.) beobachtet.

13. Einfluß von Zusätzen auf die innere Reibung von Emulsoiden: Verhalten von Eiweißlösungen.

Durch E. Laqueur und O. Sackur (l. c.), W. B. Hardy (l. c.) u. A., besonders aber durch die Arbeiten von Wo. Pauli und seinen Mitarbeitern (l. c.) ist das Verhalten der in vieler Hinsicht so wichtigen Eiweißlösungen im engeren Sinne (Serum- und



Einfluß von HCl und NaOH auf die innere Reibung von Gelatine (nach P. von Schroeder).

Eieralbumin, Globulin, Kasein usw.) bezüglich des Einflusses von Zusätzen auf ihre Viskosität hin näher bekannt geworden. Es gehören diese Lösungen zu Emulsoiden, die zwar vermutlich ebenfalls zeitliche Variabilität der inneren Reibung besitzen, bei denen jedoch diese Variationen so schnell verlaufen, daß der für den Endzustand charakteristische Viskositätswert in wenigen Minuten erreicht wird. Durch diese Eigentümlichkeit, ferner aber auch durch die Möglichkeit, sie eingehender zu reinigen und zu isolieren als es z. B. bei Gelatine mit gewöhnlichen Mitteln möglich ist, eignen sie sich besonders zu einem eingehenderen Studium der fraglichen Verhältnisse.

Vielleicht die auffälligste Tatsache, die das Studium des

Einflusses speziell von Elektrolyten auf die innere Reibung weitgehend gereinigter Eiweißlösungen ergeben hat, ist die teilweise enorme Veränderung der Viskosität schon durch Spuren von Elektrolyten. Dies gilt speziell für die Wirkung von Säuren[1]) und Alkalien, ganz analog wie bei den oben (S. 208) mitgeteilten Versuchen mit Gelatinelösungen. So genügt nach Wo. Pauli und H. Handowsky (l. c.) ein Zusatz von 0,015 norm. HCl, um die innere Reibung einer Serumalbuminlösung von 1,0623 auf 1,2937, also um mehr als 20% zu steigern. Bei Alkalien genügt eine Konzentration von $^1/_{500}$ norm. Tetraäthylammoniumhydroxyd, um die Viskosität um 230% zu steigern. Über Einzelheiten geben die folgenden Tabellen und Kurven Auskunft.

Tab. 25.

A. Einfluß von Säuren auf die innere Reibung von Serumalbumin (nach Wo. Pauli und H. Handowsky).

Konzentration	Innere Reibung					
	HCl	Citronensäure	Oxalsäure	Schwefelsäure	Trichloressigsäure	Essigsäure
0.00 norm.	1.0409	1.0409	1.0409	1.0409	1.0409	1.0409
0.005 „	1.0832	—	—	—	1.0511	—
0.01 „	1.1660	1.0442	1.0688	1.0613	1.0725	1.0456
0.015 „	1.2432	—	—	—	—	—
0.017 „	1.2432	—	—	—	—	—
0.02 „	1.2323	1.0661	1.1337	1.0613	1.0594	1.0518
0.03 „	1.1647	1.1002	1.1634	1.0604	1.0525	1.0658
0.04 „	1.1356	1.1112	1.1852	1.0638	1.0564	1.0751
0.05 „	1.1206	1.1408	1.1700	1.0656	1 0603	1.0906

B. Einfluß von Basen auf die innere Reibung von Serumalbumin (nach Wo. Pauli und H. Handowsky).*

Base	Konzentration	Reibungserhöhung in %	$OH' \cdot 10^{-5}$ Konzentration
NaOH	0.01 norm.	78	960
	0.02	151	1900
	0.03	195	2805

* Siehe H. Handowsky, Koll.-Zeitschr. 7, 268 (1910).

[1]) Über den Einfluß speziell der Essigsäure auf die Viskosität von Eiweißlösungen siehe die eingehende Arbeit von L. Zoja, Koll.-Zeitschr. 3, 249 (1908).

Base	Konzentration	Reibungs-erhöhung in %	$OH' \cdot 10^{-5}$ Konzentration
NH_3	0.01 norm.	19	49
	0.03	23	82
	0.05	28	108
Trimethylamin . .	0.01	20	85
	0.03	28	148
	0.05	33	196
Aethylamin . . .	0.01	37	214
	0.03	65	390
	0.05	83	465
Methylamin . . .	0.01	40	204
	0.05	76	442
Diaethylamin . .	0.01	52	308
	0.03	103	564
	0.05	146	800
Piperidin	0.01	53	334
	0.03	109	627
	0.05	151	825
Tetraaethyl-ammoniumhydroxyd .	0.01	116	922
	0.03	221	2718
	0.05	230	4490

Was den Einfluß der Salze anbetrifft, so ergibt sich das auch für praktische Zwecke sehr wichtige Resultat, daß derselbe verschieden ist, je nachdem, ob es sich um ein neutrales, saures oder alkalisches Eiweiß handelt (Wo. Pauli). Im einzelnen liegen hier außerordentlich komplizierte Verhältnisse vor, namentlich wenn man den Einfluß verschiedener Konzentrationen sowohl von Säure und Alkali, als auch der Salzzusätze in Rechnung zieht. Eine vollkommen klare und übersichtliche Darstellung dieses Gebietes muß einstweilen der zukünftigen Forschung überlassen bleiben.

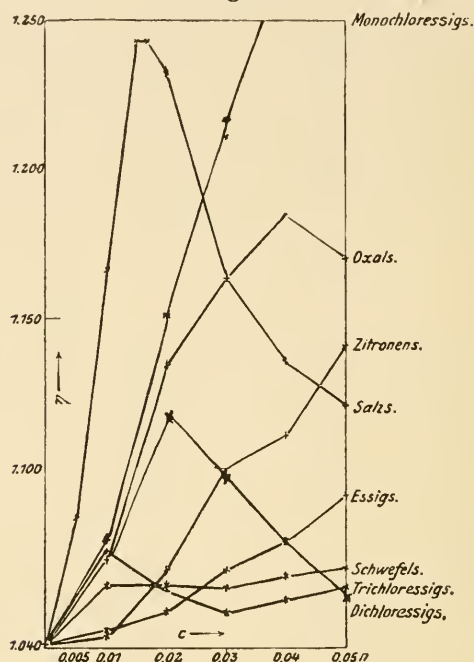
Von charakteristischen Zügen seien die folgenden hervorgehoben:

Bei praktisch neutralem Eiweiß setzen Neutralsalze stets die innere Reibung des Eiweißes herab (Wo. Pauli). Dies

Verhalten ist analog der Wirkung von Salzen auf die Viskosität von Suspensoiden (siehe S. 187).

Bei saurem Eiweiß spielen die Anionen zugesetzter Neutralsalze eine viel größere Rolle als die Kationen. Allgemein

Fig. 30.



Einfluß von Säuren auf die innere Reibung von Serumalbumin (nach Wo. Pauli und H. Handowsky). η = innere Reibung.

wird auch hier die innere Reibung durch Salze herabgesetzt, doch treten komplizierte Konzentrationsverhältnisse auf. Bei gleichem Kation erfolgt die Herabsetzung der Viskosität entsprechend der Anionenreihe (E. Laqueur und O. Sackur, l. c., W. Frey, l. c., H. Procter[1]), L. Zoja, l. c., Wo. Pauli, l. c. usw.):



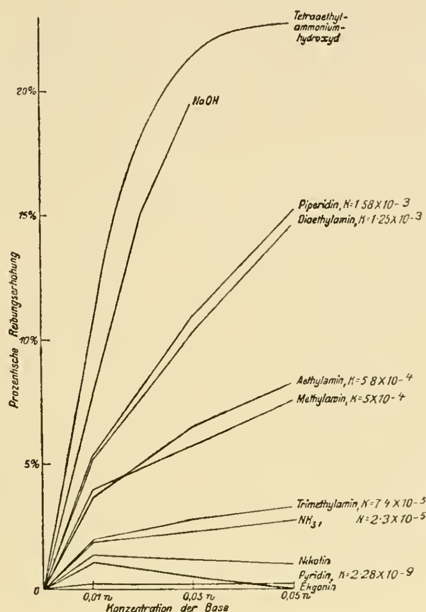
$$C_2H_3O_2 > SO_4 > SCN > NO_3 > Cl.$$

Bei alkalischem Eiweiß spielen umgekehrt die Kationen die Hauptrolle. Qualitativ wie beim Säureeiweiß findet auch hier durch Salzzusatz allgemein eine Herabsetzung der Vis-

[1]) H. Procter, Koll.-Zeitschr. 3, 307 (1908).

kosität der alkalischen Eiweißlösung statt (Wo. Pauli, H. Handowsky). Dabei wirken gleiche Salzmengen auf Alkalieiweiß meist noch stärker erniedrigend als auf Säureeiweiß. Die Erdalkalisalze wirken beträchtlich stärker als die Alkalisalze.

Fig. 31.



Einfluß von Basen auf die innere Reibung von Serumalbumin (nach Wo. Pauli und H. Handowsky). Es ist als Ordinate die prozentuale Erhöhung der innern Reibung aufgetragen worden.

14. *Einfluß von Zusätzen auf die innere Reibung von Emulsoiden: Wirkung von Nichtelektrolyten und Dispersionsmittelgemischen.*

Nichtelektrolyte in kleineren Konzentrationen verändern in der Regel die innere Reibung von Emulsoiden nur insofern, als die Viskositätserhöhung, welche sie dem reinen Dispersionsmittel erteilen, sich algebraisch zu der des reinen Emulsoids hinzuaddiert. (S. J. Levites, Wo. Pauli usw.) Es erscheint indessen keineswegs von vornherein ausgeschlossen, daß nicht auch Nichtelektrolyte gelegentlich in kleineren Mengen die Viskosität beeinflussen können. In der Tat ist z. B. für das nur wenig dissoziierte Koffein (resp. Koffeinchlorid) von H. Handowsky (l. c. 1910) eine sehr ansehnliche viskositätserhöhende Wirkung auf

Säureeiweiß gefunden worden[1]). Eingehendere Untersuchungen wären hier sehr erwünscht.

In größeren Konzentrationen treten dagegen auch bei Zusatz von Nichtelektrolyten sehr merkliche Viskositätsveränderungen ein, die nicht additiver Natur sind. So fand z. B. J. Simon (l. c.) bei Zusatz von Alkoholen, Azeton usw. zu Eiweißlösungen ansehnliche Vermehrungen der Viskosität. Bei einem genaueren Studium der Erscheinungen wäre es zweckmäßig, von den beobachteten Viskositätswerten die Viskositätserhöhungen abzuziehen, welche das Vermischen von Wasser und Alkohol bekanntlich schon allein mit sich bringt. Erst bei einer derartigen Reduktion würden sich die Viskositätsveränderungen, welche den Zustandsänderungen des Kolloids selbst zuzuschreiben sind, mit Deutlichkeit ergeben.

Einige Eiweißstoffe, z. B. das aus dem Mais gewonnene Zein, zeigen die Eigentümlichkeit, sich nicht in reinem Wasser oder Alkohol, wohl aber in Gemischen dieser Flüssigkeiten zu lösen.[2]) Es wäre von großem Interesse, das Verhalten der Viskosität solcher Systeme zu untersuchen. Gleiches gilt für die Lösungen mancher Farbstoffe in Lösungsmittelgemischen, Stoffe, die zwar auch in jedem der reinen Dispersionsmittel löslich sind, dagegen verschiedenen Dispersitätsgrad und eventuell auch verschiedene Formart in den reinen Flüssigkeiten besitzen.[3])

15. *Innere Reibung und elektrische Ladung der dispersen Phase.*

Bei Suspensoiden ist von einem Einfluß der elektrischen Ladung der dispersen Phase auf die Viskosität des Systems bisher nichts bekannt geworden. Es läßt sich aber von vornherein vermuten, daß genauere Bestimmungen einen derartigen Einfluß werden ergeben müssen. Denn jedes Teilchen, welches eine elektrische Ladung trägt, erzeugt nach bekannten Gesetzen um sich herum ein elektromagnetisches Feld,

[1]) Weitere ähnliche Wirkungen sind auf Grund der Analogie zwischen den Viskositätsverhältnissen und den Quellungserscheinungen (siehe Teil III) z. B. für Morphin, kleine Alkoholmengen usw. zu erwarten.

[2]) Siehe die ausführliche Arbeit von G. Galeotti und G. Giampalmo, Koll.-Zeitschr. 3, 118 (1908); daselbst weitere Literatur.

[3]) Siehe z. B. H. Freundlich und W. Neumann, Koll.-Zeitschr. 3, 80 (1908).

das seiner Beweglichkeit entgegenwirkt, mag es sich hierbei um seine „Eigenbewegung“ (siehe § 27) oder um irgendeine von außen erteilte Bewegung handeln.

Im Gegensatz hierzu ist bei Emulsoiden, speziell bei den Eiweißlösungen, schon relativ früh von E. Laqueur und O. Sackur, l. c., W. B. Hardy, l. c. und wiederum besonders von Wo. Pauli, l. c. auf die große Rolle der elektrischen Ladung der Eiweißteilchen für die Viskositätswerte des ganzen Systems mit Nachdruck hingewiesen worden. Die genannten Forscher gingen hierbei von der Vorstellung aus, daß sich das Auftreten elektrisch resp. elektrochemisch geladener Teilchen in diesen Lösungen analog auf elektrolytische Dissoziationen zurückführen läßt wie bei molekulardispersen, schwach dissoziierten Systemen. In der Tat hat sich diese Vorstellung, über deren Angemessenheit noch weiter unten (im Kap. über „Elektrische Eigenschaften kolloider Systeme“) zu sprechen sein wird, als sehr fruchtbar für die Deutung z. B. der Variationen der inneren Reibung bei Zusätzen erwiesen. Als allgemeines Resultat dieser Überlegungen, die im speziellen in den zit. Arbeiten eingesehen werden müssen, hat sich die Anschauung ergeben, daß der Hauptanteil bei der Viskositätserhöhung neutraler Emulsoide (spez. Eiweißstoffe) durch Zusätze der Entstehung dissoziierter, d. h. elektrisch geladener Kolloidteilchen zuzuschreiben ist. Die Angemessenheit dieser Anschauung geht sofort hervor, wenn man sich den ungeheuren Anstieg der Viskosität von Gelatine-, Seifen-, Eiweiß- usw. Lösungen bei kleinen Säure- und Alkalikonzentrationen vergegenwärtigt (siehe S. 208ff.). Dem Abstieg der Viskosität bei höheren Konzentrationen entspricht das Zurückgehen der Dissoziation mit steigender Konzentration, dem fast stets viskositätsvermindernden Einfluß der Salze auf saure und alkalische Kolloide die Zurückdrängung der Dissoziation infolge Einführung gleichnamiger Ionen.[1]) Um auch im einzelnen die Angemessenheit dieser Vorstellungen zu zeigen, sei auf Tab. 25, B hingewiesen, in der neben der Erhöhung der inneren Reibung auch die OH-Ionen-Konzentrationen der entsprechenden Zusätze mitgeteilt worden sind. Es zeigt sich sehr deutlich ein Parallelismus zwischen OH′-Konzentration (Dissoziation) und Erhöhung

[1]) Über die elektrochemische Seite dieser Überlegungen siehe die Lehrbücher der physik. Chemie.

der Viskosität, wenn schon gewisse Ausnahmen noch vorhanden sind (z. B. Piperidin).

Den engeren Zusammenhang zwischen Dissoziation und Viskositätserhöhung ergibt nun die in der neueren Elektrochemie molekulardisperser Systeme vielfach begründete Tatsache, daß Ionen, d. h. elektrisch geladene Teilchen, stärker hydratisiert sind als die elektrisch neutralen undissoziierten Moleküle. Man kann sich gemäß der Andeutung zu Anfang dieses Abschnittes gut vorstellen, daß diese Hydratisierung, die bei gröberen, d. h. submolekulardispersen Systemen offenbar in die Bildung der öfter erwähnten Flüssigkeitsmembranen übergeht, eine Folge des magnetischen Eigenfeldes geladener Teilchen ist, oder doch durch letzteres verstärkt wird. Ganz analog wird man die Vermehrung der inneren Reibung in Kolloiden durch elektrische Ladung auf die größere Hemmung der Beweglichkeit zurückführen, die geladene Teilchen infolge einer größeren Dispersionsmittelhülle im Gegensatz zu ungeladenen erfahren.

In Kürze sei noch darauf hingewiesen, daß es nicht sicher erscheint, ob die angedeutete unmittelbare Übertragung der elektrochemischen Gesetzmäßigkeiten auf kolloide Systeme sich auch in Zukunft als angemessen erweisen wird. Aus der unbestreitbaren Fähigkeit dieser Anschauung, zur Klärung der komplizierten Verhältnisse beizutragen, folgt unmittelbar, daß sie richtige Bestandteile enthält. Es erscheint indessen keineswegs ausgeschlossen, daß sich einerseits bei näherer Untersuchung arge Diskrepanzen zwischen den Erscheinungen kolloider Systeme und den elektrochemischen Gesetzen molekular- und supermolekulardisperser Systeme ergeben werden, sowie, daß sich die elektrochemischen Spezialgesetze kolloider Lösungen den entsprechenden Gesetzen molekulardisperser Systeme nicht als subordiniert, sondern als koordiniert erweisen werden, trotz vorhandener Analogien und Übereinstimmungen in Einzelheiten. Für suspensoide Lösungen sind übrigens derartige ausgesprochene Gegensätze zu dem „normalen“ elektrochemischen Verhalten bereits bekannt[1]). Indessen kann auf diese Fragen ausführlicher erst später bei der Besprechung der elektrischen Eigenschaften kolloider Systeme eingegangen werden.

---

[1]) Siehe hierüber Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 7, 132 (1910).

16. Innere Reibung und Dispersitätsgrad: Viskosität grober und komplexer Dispersionen.

Über den theoretisch außerordentlich wichtigen Zusammenhang zwischen Dispersitätsgrad und innerer Reibung liegen nur wenig vereinzelte und gar keine systematischen Untersuchungen vor, die sich z. B. auf eine größere Zahl von Systemen mit stetig variierendem Dispersitätsgrade beziehen. Im allgemeinen wird man theoretisch zu der Annahme neigen, daß die Viskosität eines Dispersoids um so größer sein wird, je größer die Berührungsfläche zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel, m. a. W. je größer der Dispersitätsgrad ist. Vorausgesetzt ist dabei, daß die Verschiebung eines dispersen Teilchens im Dispersionsmittel schwieriger ist als die Verschiebung von Teilen des Dispersionsmittels aneinander; das in der oft genannten Grenzflächenmembran enthaltene Dispersionsmittel muß m. a. W. zu seinen sonstigen Eigentümlichkeiten auch eine geringere Beweglichkeit haben. In der Tat lassen sich für diese Auffassung experimentelle Belege anführen. So zeigen z. B. die S. 187ff. zitierten Versuche über die Abnahme der Viskosität von Suspensoiden beim Altern und bei Salzzusatz einen deutlichen Parallelismus zwischen Abnahme des Dispersitätsgrades und Abnahme der Viskosität. Desgleichen fanden z. B. K. Beck und K. Ebbinghaus[1]), daß gröbere Emulsionen von Rizinusöl in Wasser, wie sie durch anhaltendes Schütteln hergestellt werden können, die Viskosität des Wassers nicht merklich veränderten. Erst wenn durch Zusatz von Stoffen wie Gummi arabicum eine verhältnismäßig hohe Dispersion ermöglicht wurde, ergaben sich beträchtliche Zunahmen der Viskosität, verglichen mit den entsprechenden Werten der Gummilösung. Die genannten Autoren fanden auf diese Weise eine Viskositätserhöhung bis zu 44 %. Auch die Tatsache, daß Cellulose bei sehr andauerndem Zermahlen schleimig und viskos wird, läßt sich in diesem Sinne deuten. Ferner fand G. Buglia[2]), daß Milch nach dem „Homogenisieren", d. h. bei äußerst feiner Zerteilung der Fetttröpfchen, wie dies zu tech-

---

[1]) K. Beck, Zeitschr. f. physik. Chem. 58, 409 (1907); K. Ebbinghaus, Diss. Leipzig 1907.

[2]) G. Buglia, Koll.-Zeitschr. 2, 353 (1908).

nischen Zwecken mittelst Aufspritzens auf eine Achatplatte bewerkstelligt wird, eine zwar nicht sehr große, aber immerhin deutliche Zunahme ihrer Viskosität erfuhr. Schließlich zeigte auch A. Martici[1]), der die Viskosität von Öl-Emulsionen in seifenhaltigem Wasser untersuchte, daß im allgemeinen die Viskosität bei möglichster Konstanz der übrigen Bedingungen um so mehr stieg, je kleiner die Öltröpfchen des Systems waren usw.

Auf der anderen Seite lassen sich aber Beobachtungen anführen, welche gerade das Gegenteil dieser Auffassung dartun, insofern als sie zeigen, daß die Viskosität auch zunehmen kann mit abnehmendem Dispersitätsgrad. Bei molekulardispersen Lösungen läßt sich ganz allgemein beobachten, daß meist die höhermolekularen Stoffe eine größere Viskosität zeigen. Man denke z. B. an die Salze homologer Fettsäuren (Seifen) in Wasser (vergleiche hierzu S. 77). Während die niederen Glieder, etwa die Azetate, die Viskosität des Wassers relativ wenig verändern, sind die wässerigen Lösungen der höheren Glieder feste Stoffe. Für die kolloiden Nachtblaulösungen ist die Symbasie von Molekulargewicht, und damit, soweit wir wissen, auch der Teilchengröße mit der Höhe der Viskosität von W. Biltz und A. von Vegesack (l. c.) sogar bei der Variation dieser beiden Größen entsprechend der Temperatur wiedergefunden worden. Die genannten Autoren berechneten aus direkten osmotischen Messungen (siehe § 30) für technisches Nachtblau bei 0°, 25° und 50° die „Molekulargewichte" 11550, 5260 und 3550. Ein Blick auf die Viskositätskurven in Fig. 27 S. 203 zeigt, daß dem größeren Molekulargewicht auch die größere Viskosität entspricht. Ebenfalls in dem Sinne von direkter Parallelität zwischen Viskosität und Dispersitätsgrad können die Erscheinungen bei den sog. kritischen Flüssigkeitsgemischen gedeutet werden. Wie zuerst von J. Friedländer[2]) ausführlich untersucht wurde, findet beim Abkühlen z. B. eines bei höherer Temperatur völlig mischbaren Gemisches von Buttersäure-Wasser ein ganz abnorm starker Anstieg der inneren Reibung statt, und zwar gerade in dem Ge-

[1]) A. Martici, Arch. di Fisiol. 4, 133 (1907).

[2]) Friedländer, Z. f. physik. Chem. 38, 430 (1901); V. Rothmund, ibid. 63, 54 (1908) usw.

biet, in dem das System sich allmählich zu trüben, d. h. zu entmischen beginnt. Diese Entmischung muß notwendigerweise außerordentlich hochdispers beginnen; die Tatsache, daß bei völliger Klarheit in der Durchsicht zunächst eine bläuliche Opalescenz erscheint, spricht u. a. hierfür (siehe auch das Kap. über optische Eigenschaften). Die Stärke der Trübung und ebenfalls die Höhe der inneren Reibung nimmt nun zunächst immer mehr zu, je weiter die Entmischung fortschreitet. Es erscheint nun keineswegs ausgeschlossen, daß hierbei nicht nur eine Vermehrung der ausgeschiedenen Tröpfchen, sondern auch eine Vergrößerung derselben stattfindet, da in einem noch späteren Stadium ja eine grob und gar nicht disperse Entmischung erfolgt, die notwendigerweise nicht völlig plötzlich eintreten kann. Auch ein Beispiel, das dem obengenannten der Cellulose direkt entgegengesetzt ist, läßt sich angeben. Bekanntlich liefert stark „mastizierter", d. h. mechanisch vorbehandelter Kautschuk viel weniger viskose Lösungen als unbehandelter.

In weitgehend analoger Weise findet nun auch bei den zeitlichen Erhöhungen der inneren Reibung von Emulsoiden, speziell bei den „Gelatinierungsvorgängen", zweifellos eine Herabsetzung des Dispersitätsgrades statt (Näheres siehe Teil III).

Die unmittelbare Konsequenz dieser einander anscheinend entgegengesetzten Befunde wäre die Annahme, daß bei mittleren Dispersitätsgraden, alle andern Bedingungen konstant gesetzt, ein Dispersoid seine höchsten Viskositätswerte erreicht. Allerdings muß die experimentelle Verifikation dieses Schlusses noch als eine Aufgabe der künftigen Forschung bezeichnet werden. —

Es bietet auf der andern Seite beträchtliches Interesse sowohl in praktischer als auch in theoretischer Hinsicht, die Viskositätsverhältnisse grober Dispersionen zu vergleichen mit denen kolloider Systeme. Während Beobachtungen über die Viskosität grober Suspensionen noch sehr spärlich sind[1]), existieren

[1]) Außer dem bekannten Verhalten von Sand sind über grobe Suspensionen anscheinend nur einige wenige Beobachtungen von M. Frankenheim, Journ. f. prakt. Chem. 54, 433 (1851), die sich auf die allgemeine Zunahme der Viskosität durch Aufnahme fester Partikelchen beschränken, anzuführen.

stiert über das Verhalten gröberer Emulsionen bereits eine größere Literatur[1]). Allerdings handelt es sich bei diesen Untersuchungen in vielen Fällen um kompliziertere Emulsionen, die aus mehr als 2 Phasen zusammengesetzt sind. Immerhin aber zeigt ein Vergleich der Viskositätsverhältnisse dieser Systeme mit den ausführlich besprochenen emulsoiden Kolloiden eine so große Zahl z. T. ganz überraschender Analogien, daß eine kurze Hervorhebung derselben auch hier angebracht erscheint, um so mehr als sie geeignet sind, die Auffassung der emulsoiden Kolloide als Systeme von der Zusammensetzung Fl + Fl zu demonstrieren. Ein ausgezeichnetes Beispiel für die Erhöhung der absoluten inneren Reibung einer Flüssigkeit durch Emulsionierung derselben mit geringen Zusätzen einer zweiten unlöslichen Flüssigkeit bilden die sogenannten konsistenten Schmiermittel (Stauffer- oder Tovotefette). Durch energisches Verrühren flüssiger Auflösungen von Seifen in Mineralölen schon mit 0.75 % Wasser ergibt sich eine salbenartige Masse, deren innere Reibung so groß ist, daß sie z. B. mit dem Spatel in muschelige Brocken usw. zerteilt werden kann (D. Holde, l. c.). Dasselbe Beispiel kann offenbar auch zur Demonstration des Konzentrationseinflusses auf die innere Reibung gröberer Emulsionen angesehen werden, da die innere Reibung bis zu einem Gehalte von 0.75 % Wasser ebenfalls alle Werte zwischen der Viskosität der flüssigen Seifenlösung und der Konsistenz des „festen" Schmiermittels durchlaufen muß. Ein anderes Beispiel für letzteren Punkt ist von K. Beck (l. c.) und seinen Mitarbeitern an Emulsionen von Gummiwasser und Rizinusöl gefunden worden. Während geringe Mengen emulgierten Rizinusöls die innere Reibung

[1]) Außer den zit. Arbeiten von K. Beck, K. Ebbinghaus, J. Friedländer, V. Rothmund, G. Buglia, J. Simon sind weiter zu nennen: M. Bose, Physik. Zeitschr. 8, 347 (1907); 9, 169 (1908); Z. f. Elektroch. 13, 499 (1907); R. Schenck, Kristall. Flüssigkeiten, Leipzig 1905, S. 32 usw.; Eichwald, Diss. Marburg 1905; D. Holde, Koll.-Zeitschr. 4, 270 (1908), Emuls. von Wasser in Mineralölen usw.; Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 6, 103 (1910); E. Hatschek, ibidem 6, 254 (1910); 7, 81 (1910); T. B. Robertson, ibidem 7, 7 (1910); S. U. Pickering, ibidem 7, 11 (1910); daselbst ältere Literatur; M. W. Beyerinck, ibidem 7, 16 (1910), Emulsionen von zwei Kolloiden; F. G. Donnan, Zeitschr. f. physik. Chem. 31, 42 (1899); Koll-Zeitschr. 7, 208 (1910), mit H. E. Potts usw.

des Gummiwassers nur wenig erhöhten, fand bei bestimmten Konzentrationen ein ganz außerordentlich steiler Anstieg der Viskosität statt. Beistehende Fig. 32 veranschaulicht dies Verhalten, das also völlig analog dem der emulsoiden Kolloide ist. Auch für den großen Temperatureinfluß auf die innere Reibung „lyophiler" Kolloide lassen sich ausgezeichnete Analoga bei gröberen Emulsionen anführen. So fanden z. B. J. Friedländer (l. c.) und V. Rothmund (l. c.), daß die innere Reibung kritischer Flüssigkeitsgemische eine außerordentlich große Temperaturempfindlichkeit besitzt. Der Temperaturkoeffizient der

Fig. 32.



Einfluß der Konzentration auf die innere Reibung einer Rizinusöl-Wasser-Emulsion (nach K. Beck).

inneren Reibung ist in diesem Gebiete drei- bis fünfmal so groß wie in den Gebieten, in denen das System seine Emulsionsnatur verloren hat. Andere Beispiele sind die erwähnten Maschinenfette. Der Abfall der inneren Reibung mit steigender Temperatur ist bei ihnen ein so plötzlicher, daß man einen Tropfpunkt resp. einen Erweichungs- und einen Abtropfpunkt feststellen kann, die unter Umständen nur 1° von einander entfernt sind (siehe D. Holde, l. c.). Diese Tatsache drückt aus, daß die innere Reibung dieser Systeme innerhalb einiger Grade von den Werten eines festen Stoffes ohne freie Oberflächenspannung bis zu denen einer tropfbaren Flüssigkeit sinken kann, in ähnlich steiler Weise, wie dies bei den Schmelzpunkten fester Körper der Fall ist. Schließlich sei noch auf ein drittes System (alkoholische Kolophoniumlösung plus wenig Wasser) hinge-

wiesen, welches auch von J. Friedländer, l. c., untersucht wurde, und das in ähnlicher, wennschon auch nicht ganz so einwandfreier und deutlicher Weise einen relativ großen Temperaturkoeffizienten (5—6% pro 1°; Wasser ca. 2%) zeigte.

17. Innere Reibung und Formart der dispersen Phase.

In den vorangehenden Abschnitten sind nur die Viskositätsverhältnisse der wichtigsten und häufigsten Dispersoide, nämlich der Systeme vom Typus Fl + F und Fl + Fl, behandelt worden. Es sei aber darauf hingewiesen, daß auch durch Zerteilung einer gasförmigen Phase in einem flüssigen Dispersionsmittel außerordentlich starke Erhöhungen der Viskosität derselben stattfinden können. Man denke an die mechanischen Eigenschaften noch disperser Schäume, welche ebenfalls vielfach an die Eigentümlichkeiten fester Körper erinnern. Allerdings ist dabei zu berücksichtigen, daß streng zweiphasige Systeme von der Zusammensetzung Fl + G bisher wohl nur selten zur Beobachtung gelangt sind, und daß die Stabilität der meisten Schäume eng mit den sog. Adsorptionserscheinungen gelöster Stoffe an Gasoberflächen (siehe Teil III), die z. B. zur Bildung fester Häutchen führen, verknüpft ist. Immerhin ist aber zu erwähnen, daß derartige Adsorptionswirkungen in vielen Fällen vollkommen reversibel sind, sowie weiterhin, daß dabei ebenfalls die flüssige Natur der Häutchen durchaus gewahrt bleibt. So schmilzt Saponinschaum zu einer vollkommen gerinnselfreien, einheitlichen Flüssigkeit zusammen, und Eiweißlösungen (z. B. Hühnereiweiß) kann man bekanntlich von den in nativem Zustande in ihnen enthaltenen Fäden, Gerinnseln usw. dadurch reinigen, daß man dieselben zu einem möglichst feinen Schaume schlägt und in die Kälte stellt. Der größere Teil des Schaumes schmilzt dabei zu einer klaren, flockenfreien Lösung zusammen, ein Beweis für die flüssige Natur der Schaumwände. Die Herstellung und nähere Untersuchung von „kolloiden" Schäumen, d. h. solchen von sehr großer Dispersität oder von sehr kleiner Bläschengröße wäre offenbar von großem Interesse für die allgemeine Kolloidchemie.[1])

[1]) Siehe einige Beobachtungen über sehr feine Schäume bei Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 1, 333 (1907). Hierher gehörige Systeme finden sich auch beschrieben bei Schröder, Poggendorfs Ann. 137, 76 (1869); siehe auch das Patent von J. Weinmayr, Ref. Chem. Centralbl. 1910, 586.

Vergleicht man die innere Reibung der drei typischen Dispersoide mit flüssigem Dispersionsmittel, so ergibt sich, daß eine kleine Viskosität der dispersen Phase keineswegs ein Hindernis dafür ist, daß das ganze System große Viskositätswerte erreicht. Ja, wenn man kolloide Dispersoide miteinander vergleicht, so haben bei ungefähr den gleichen Konzentrationen Emulsoide meist eine höhere Viskosität als Suspensoide, und es erscheint angesichts der großen Formbeständigkeit hochdisperser Schäume keineswegs ausgeschlossen, daß solche von kolloidem Dispersitätsgrad verglichen mit Emulsoiden verhältnismäßig noch höhere Viskositätswerte zeigen können. Es ist dabei wohl zu unterscheiden zwischen hoher Viskosität und den andern Eigenschaften fester Körper, wie z. B. ihrer Härte usw. Dementsprechend erscheint es, als ob paradoxerweise die Viskosität eines Dispersoids verhältnismäßig um so mehr zunimmt, je kleiner die innere Reibung der dispersen Phase ist. Allerdings soll gleich betont werden, daß die genannte Beziehung zwischen der Viskositätserhöhung des Dispersionsmittels und der Viskosität der dispersen Phase vielleicht nur eine indirekte Bedeutung besitzt, insofern als vermutlich nicht der geringe Wert der inneren Reibung der dispersen Phase sondern die Eigenschaften der verschiedenen Oberflächen (flüssig-fest, flüssig-flüssig und flüssig-gasförmig) für die Viskositätsverhältnisse eines Dispersoids in erster Linie verantwortlich zu machen sind.

§ 26. Oberflächenspannungen kolloider Lösungen.

1. Allgemeines. Ein räumlich abgeschlossenes, zunächst zweiphasiges Dispersoid besitzt eine ganze Reihe von Oberflächen. Die wichtigste ist die zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel. Es kommt hinzu die Oberfläche zwischen dem gesamten Dispersoid und seiner Umgebung, wobei in den meisten Fällen eine Fläche zwischen dem Dispersoid und seinem Dampf sowie eine zweite zwischen dem Dispersoid und der festen Gefäßwand zu unterscheiden ist. Erinnern wir uns, daß in jeder Oberfläche zwei Oberflächenenergien ihren Sitz haben können, so wären an einem Dispersoid in der Regel sechs verschiedene Oberflächenspannungen zu unterscheiden. Berücksichtigt man noch den Fall, daß die dispersen Teilchen sowohl mit der Gasober-

fläche als auch mit der Gefäßwand in Berührung kommen können, wie dies z. B. bei den Adsorptionserscheinungen in dreiphasigen Systemen tatsächlich der Fall ist (siehe Teil III), so erhöht sich die Zahl der bei einem Dispersoid in Betracht zu ziehenden Oberflächenspannungen auf zehn, bei einem dreiphasigen Dispersoid gar auf achtzehn. Man kann nicht von vornherein sagen, daß diese oder jene Oberflächenspannung für die Charakteristik eines Dispersoids oder eines Kolloids belanglos ist; so bestimmt z. B. die expansive Oberflächenspannung zwischen Dispersionsmittel und Gefäßwand die sog. Benetzbarkeit derselben, das Verhältnis der positiven und negativen Oberflächenspannungen zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel den Dispersitätsgrad (siehe oben, S. 99ff.), und weitere Gruppen von Oberflächenspannungen sind, wie im III. Teile dieses Buches auseinandergesetzt werden wird, für die Vorgänge der Koagulation, Adsorption usw. verantwortlich. Wohl aber können wir sagen, daß zurzeit nur sehr wenige dieser Spannungen ihrem Sinne und ihrer Größe nach bekannt sind, so daß quantitative Messungen eigentlich nur für eine einzige Oberflächenspannung, nämlich für die positive Spannung in der Grenzfläche zwischen Dispersoid und seinem Dampf vorliegen.

2. Experimentelles. Für die positive Oberflächenspannung[1]) zwischen einer kolloiden Lösung und ihrer freien Grenzfläche hat sich nach den Untersuchungen von Rayleigh[2]), A. Pockels[3]), W. Ramsden[4]), G. Quincke[5]),

---

[1]) Bezüglich der Meßmethoden der positiven Oberflächenspannung muß auf die Lehrbücher der Physik und physikalischen Chemie verwiesen werden.

[2]) Rayleigh, Proc. roy. soc. 47, 281, 364 (1890).

[3]) A. Pockels, Nature 46, 418 (1892); Drudes Ann. d. Physik 8, 364 (1902).

[4]) W. Ramsden, Engelmanns Arch. f. Anat. und Physiol. Abt. f. Physiol. 517, 1894; Z. f. physik. Chem. 47, 341 (1902); Proc. roy. soc. 72, 156 (1904).

[5]) G. Quincke, Wiedemanns Ann. 35, 582 (1888); Ber. d. Berl. Akad. d. Wissensch. 38, 493, 858 (1901); Drudes Ann. d. Physik 7, 631 (1901); ibidem 9, 969 (1902); ibidem 10, 507 (1903); ibidem 11 (1904) usw.

H. Picton und S. E. Linder[1]), L. Zlobicki[2]), W. Frei[3]), G. Buglia[4]), F. Bottazzi und C. Victorow[5]) usw. ergeben, daß sie sowohl höher als auch geringer als die Oberflächenspannung des reinen Dispersionsmittels, und schließlich auch praktisch ihr gleich sein kann. Der häufigere Fall besteht in einer Erniedrigung der Spannung.

Erhöht wird die Oberflächenspannung des Wassers z. B. durch Gummi arabicum, Stärke und Pflaumengummi, erniedrigt durch Gelatine, Tischlerleim, Hühnereiweiß, Dextrin, Kirschen- und Weichselkirschengummi und vor allen besonders stark durch Fette, Fettsäuren, Seifen, Harze, Gerbsäuren usw. Folgende Tabellen nach G. Quincke und L. Zlobicki geben Beispiele für dies verschiedene Verhalten:

Tab. 26.

Oberflächenspannungen kolloider Lösungen (bei ca. 20°) (nach G. Quincke).

Stoff	Spezif. Gewicht	Oberflächenspannung gegen „Luft“
Wasser	1.0000	8.253
Hühnereiweiß	1.0365	5.934
	1.0384 } 1.0384 }	{ 5.370 bis 4.913
Wässerige Lösung von Galle (9 %)	1.10133	5.076
Venetianische Seife		
1/4000 %	0.9983	2.681
1/400 %	0.9992	2.672
1/40 %	1.0009	2.563
Gerbsäure 10 %	1.0352	5.857
Gummi arab. 20 %	1.0708	7.603
Hausenblase } sehr verdünnt	1	6.790
Gelatine } sehr verdünnt	1	7.272
Agar } sehr verdünnt	1	7.842

[1]) H. Picton und S. E. Linder, Journ. Chem. Soc. 87, 1924 (1905).

[2]) L. Zlobicki, Bull. Acad. Sc. Cracovie Juli 1906, 488.

[3]) W. Frei, Zur Theorie der Hämolyse, Diss. Zürich 1907; Transvaal Medic. Journ. August 1908.

[4]) G. Buglia, Biochem. Z. 11, 311 (1908).

[5]) F. Bottazzi und C. Victorow, Rend. R. Ac. Linc. 19, 659 (1910).

Tab. 27.

Oberflächenspannungen kolloider Lösungen (nach Zlobicki).

2,0 g Gelatine in 100 ccm Lösung			2,0 g Gummi arab. in 100 ccm Lösung		
Temp.	Oberflächenspannung in mg/mm		Temp.	Oberflächenspannung in mg/mm	
	Lösung	Wasser		Lösung	Wasser
0,0	6,62	7,69	0,0	8,66	7,69
11,3	6,21	7,52	6,6	8,47	7,59
17,0	5,98	7,43	17,0	8,16	7,43
24,5	5,70	7,32	24,0	7,75	7,33

Sowohl die Erhöhung als auch die Erniedrigung der Oberflächenspannung nimmt zu mit steigender Konzentration des Kolloids. Im besonderen ist es bekannt, und geht auch aus Tab. 26 hervor, daß außerordentlich geringe Spuren von Fettsäuren, Seifen usw. starke Erniedrigungen der Oberflächenspannung des reinen Wassers hervorrufen können. Mit steigender Temperatur sinkt wie bei allen Flüssigkeiten auch die Oberflächenspannung kolloider Lösungen, indessen, wie aus Tabelle 27 hervorgeht, bedeutend stärker als die Spannung des reinen Dispersionsmittels.

Von besonderer Wichtigkeit für die Veränderung der Oberflächenspannung des reinen Dispersionsmittels erscheint die Formart der dispersen Phase. Dies geht daraus hervor, daß die oben angeführten Beispiele sich nur auf Emulsoide beziehen. In der Tat hat sich ergeben, daß grobe Suspensionen und Suspensoide die Oberflächenspannung des Dispersionsmittels fast unverändert lassen. So fanden H. Picton und S. E. Linder, l. c., daß das typisch suspensoide Arsentrisulfidsol auch in der relativ hohen Konzentration von ca. 2% und ebenso ein verdünntes Eisenhydroxydsol nur eine minimale Erniedrigung der Oberflächenspannung des reinen Wassers ergaben, die angesichts der großen Empfindlichkeit der

Oberflächenspannung gegen Verunreinigungen kaum die Beobachtungsfehler überschreitet. Ganz analoge Resultate mit einem verdünnten Eisenhydroxydsol erhielt auch N. Sahlbom[1]). Von L. Zlobicki, l. c., wurden weiterhin grobe wässerige Suspensionen von Schmirgelpulver, Mastix und Gummigutt sowie Gold-, Silber- und Platinsuspensoide untersucht, ebenfalls mit dem Resultate, daß diese Dispersoide dieselbe Oberflächenspannung wie das reine Dispersionsmittel hatten. Auch der Temperaturkoeffizient der Oberflächenspannung dieser Systeme war der gleiche wie der des reinen Dispersionsmittels.

Es folgt aus diesen Resultaten, daß anscheinend nur Emulsoide die Oberflächenspannung ihres Dispersionsmittels zu vermindern imstande sind, und in der Tat kann dieser Unterschied, wie bereits in der „Praktischen Einführung" hervorgehoben wurde, als gutes experimentelles Unterscheidungsmerkmal zwischen beiden Klassen kolloider Systeme dienen. Weiterhin ergibt sich hier wiederum eine engere Beziehung zwischen Emulsoiden und Molekulardispersoiden, insofern als letztere regelmäßig eine andere Oberflächenspannung besitzen als ihr reines Lösungsmittel.

Wie bereits oben (S. 63) hervorgehoben wurde, kann ein und derselbe chemische Stoff in verschiedenen Dispersionsmitteln sowohl emulsoiden als auch suspensoiden Charakter annehmen. So sind Seifen, viele Farbstoffe usw. in wässeriger Lösung emulsoid, in alkoholischer suspensoid. Man kann erwarten, diesen Unterschied auch im Verhalten der Oberflächenspannung der verschiedenen Lösungen verglichen mit der Spannung des reinen Dispersionsmittels wiederzufinden, und in der Tat trifft dies nach den Untersuchungen von H. Freundlich und W. Neumann[2]) zu. Tabelle 28 veranschaulicht diese sehr interessante Tatsache. Sie zeigt, daß in wässerigem Dispersionsmittel deutliche Erniedrigungen der Oberflächenspannung zu verzeichnen sind, im Gegensatz zu den alkoholischen Lösungen, welche keine Erniedrigung, eher sogar eine minimale Erhöhung zeigen.

---

[1]) N. Sahlbom, Koll.-Beih. 2, Nr. 3 (1910).

[2]) H. Freundlich und W. Neumann, Koll.-Zeitschr. 3, 80 (1908).

Tab. 28.

Oberflächenspannungen von kolloiden Farbstoffen in Wasser und in Alkohol

(nach H. Freundlich und W. Neumann).*

Wasser (0.1%)		Alkohol (0.1%)	
Stoff	Oberflächen-spannung	Stoff	Oberflächen-spannung
Wasser . . .	ca. 75	Alkohol . . .	21.9
Nachtblau . .	68.3	Nachtblau . .	22.3
	67.4		22 2
Kongorot . . .	74.8	Kristallviolett .	22.2
Kristallviolett .	72.7		22.2
Neufuchsin . .	75.3	Neufuchsin . .	22.2
Diamantfuchsin .	74.6		22.1
Rhodamin** . .	74.4	Rhodamin** .	21.9
			22.9

* Die Oberflächenspannungen wurden mit der Steighöhenmethode in Kapillaren gemessen.

** Dieser Farbstoff ist vermutlich bereits molekulardispers.

Wie aus den entsprechenden Einflüssen auf die innere Reibung zu erwarten ist, wird auch die Oberflächenspannung der Emulsoide durch Einfluß von Zusätzen anderer disperser Stoffe verändert. So steigt z. B. die Oberflächenspannung neutraler Gelatinelösungen und neutralen Blutserums durch Zusatz geringer OH′-Mengen und fällt durch Zusatz von H·-Ion (G. Buglia, W. Frei). Von F. Bottazzi und C. Victorow wurde ein starker Einfluß von NaOH auf die Oberflächenspannung von Seifenlösungen beobachtet, der spiegelbildlich zu dem entsprechenden Einfluß auf die Viskosität dieser Systeme war. Bei sehr kleinen Konzentrationen des Zusatzes fand eine außerordentlich starke Erniedrigung der Spannung statt, die dann bei höheren Konzentrationen steil auf ein Maximum übersprang, um dann einer zweiten, aber allmählicheren Abnahme Platz zu machen. Nach den Untersuchungen von W. Frei vermehren die Anionen SO_4'', Cl′, NO_3' die Oberflächenspannung neutraler Gelatinelösungen in genau derselben, die Kationen Na′, K′, Mg″, Ca″ beinahe in derselben Reihenfolge, in welcher sie die Oberflächenspannung des reinen Wassers vermehren. In interessanter Weise kehrt sich die Reihenfolge der Anionen um, je nach saurer oder alkalischer Reaktion der Gelatine. —

Sodann sei auf einige interessante Untersuchungen hingewiesen, welche zeigen, wie mannigfaltig und kompliziert die Verhältnisse werden können, wenn man die gleichzeitigen Variationen auch der anderen Oberflächenspannungen in einem Dispersoid berücksichtigt, speziell wenn es sich um Systeme vom Typus Fl+Fl handelt, bei denen also auch die Oberflächenspannung zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel einer experimentellen Bestimmung zugänglich erscheint. Von G. N. Antonow[1]) sowie von W. C. Mc C. Lewis[2]) sind zwei Beispiele gefunden worden (Wasser — Äther, und wässerige Glykocholatlösung — Mineralöl), bei denen die Grenzflächenspannung mit steigender Temperatur zunahm, statt, wie sonst stets bekannt, abzunehmen. Wennschon diese Erscheinung an makroheterogenen resp. nur wenig dispersen Systemen (Tropfen usw.) aufgefunden worden ist, so liegt andererseits kein Grund gegen die Annahme vor, daß auch in hochdispersen Systemen von derselben Zusammensetzung die Temperatur einen analogen Einfluß haben kann. Vielleicht gehört hierher die merkwürdig von R. Schenck[3]) am Cholesteryl-Benzoat (einer sog. „kristallinischen Flüssigkeit") beobachtete höchst sonderbare Abnahme der kapillaren Steighöhe dieses Stoffes mit steigender Temperatur.

Schließlich soll noch an dieser Stelle auf einen wichtigen Faktor aufmerksam gemacht werden, der schon bei der Messung der Oberflächenspannungen molekulardisperser Systeme zu berücksichtigen ist, und der bei kolloiden Systemen eine noch viel größere Rolle spielt. Von Willard Gibbs ist ein wichtiges Theorem abgeleitet und von anderen Forschern in der Folge wenigstens qualitativ bestätigt worden, welches besagt, daß Stoffe, die die Oberflächenspannung des reinen Dispersionsmittels gegen irgendeine andere Phase erniedrigen, die Tendenz haben werden, sich in der betreffenden Oberfläche zu konzentrieren (siehe das Kapitel „Adsorption" in Teil III). Naturgemäß wird durch diese Konzentrationserhöhung die Oberflächenspannung mit der Zeit immer niedrigere Werte erreichen und unter Umständen beträchtlich verschieden von derjenigen Spannung sein, die in

---

[1]) G. N. Antonow, Journ. Chim. physique 5, 372 (1907).
[2]) W. C. Mc C. Lewis, Philos. Mag. 15, 506 (1908).
[3]) R. Schenck, Kristallinische Flüssigkeiten (Leipzig 1901), S. 112.

der betreffenden Fläche unmittelbar nach ihrer Bildung vorhanden ist. Man nennt diese letztere Oberflächenspannung, die also nur an frischen, resp. ständig erneuten Oberflächen gemessen werden kann, die dynamische und die nach einiger Zeit vorhandene, die statische Oberflächenspannung. Die Unterscheidung dieser beiden Oberflächenspannungen ist für kolloide Lösungen darum von besonderer Wichtigkeit, weil, wie oben erwähnt, schon außerordentlich geringe Mengen mancher kolloider Stoffe beträchtliche Verringerungen der Oberflächenspannung des reinen Dispersionsmittels hervorrufen können und dementsprechend gerade bei Kolloiden die Unterschiede zwischen dynamischer und statischer Oberflächenspannung besonders groß sein werden.[1])

---

[1]) Siehe übrigens auch die in neuester Zeit erschienene Arbeit von Wm. C. Mc C. Lewis, Z. f. physik. Chem. 74, 619 (1910), in der u. a. auch Oberflächenspannungen von kolloiden Lösungen gegen ihren eigenen Dampf sowie gegen eine andere flüssige Oberfläche gemessen und mitgeteilt worden sind.

Sechstes Kapitel.

Mechanische Eigenschaften kolloider Systeme.

III. Bewegungserscheinungen in kolloiden Systemen und ihre Resultate.

§ 27. Brownsche Bewegung.

1. Allgemeines. Die Grunderscheinung. Literatur.

In allen Dispersoiden von genügend großem Dispersitätsgrade und mit einem flüssigen oder gasförmigen Dispersionsmittel zeigen sich bei Anwendung vergrößernder optischer Methoden eigentümliche Bewegungserscheinungen, die 1827 von dem englischen Botaniker R. Brown[1]) entdeckt und in der Folge nach ihm benannt worden sind. Synonyme Bezeichnungen für die Brownschen Bewegungen sind auch „Eigenbewegung" und (mit Vorbehalt) „Molekularbewegung". Die einzelnen Teilchen der dispersen Phase führen eine zitternde und rotierende, bei sehr kleinen Dimensionen wie z. B. in kolloiden Lösungen auch eine „tanzende, hüpfende, springende" (Zsigmondy) Bewegung aus, die in letzteren Fällen auch eine „translatorische, progressive usw.", d. h. einseitig gerichtete Form annehmen kann. Auch scheint die Bewegung der kleineren Teilchen sich darin von der der größeren zu unterscheiden, daß sich der Weg der kleinen Teilchen aus geradlinigen Stücken, die plötzlich ihre Richtung ändern (Zickzackbewegungen), zusammensetzt, während bei größeren, z. B. mikroskopischen Teilchen mehr gebogene Wege beobachtet werden.

Es ist dabei zu beachten, daß diese Bewegungen nicht nur in einer Ebene, sondern nach allen Richtungen des Raumes hin erfolgen. Betrachtet man ein Präparat mikro- oder ultramikroskopisch im „optischen Querschnitt", so verschwinden gelegent-

---

[1]) R. Brown, Philos. Mag. [1] 4, 101 (1828); 6, 161 (1829); 8, 41 (1830); auch Poggendorfs Ann. d. Physik 14, 29 (1828).

lich Teilchen, die sich weiter nach oben oder nach unten bewegt haben.

Bildliche Darstellungen dieser eigentümlichen Bewegungserscheinungen sind vielfach veröffentlicht worden. Auf Tafel IV und in Fig. 33 sind einige besonders charakteristische Typen dieser Bewegungen nach V. Henri[1]), R. Zsigmondy[2]) und O. Lehmann[3]) wiedergegeben worden. Es sei schon hier betont, daß man bei graphischer Darstellung in einer Ebene offenbar nur die Projektionen der Wegspuren der Teilchen aufzeichnen kann. Näheres über die Verfahren zur genaueren

Fig. 33.



Brownsche Bewegung der Milchkügelchen nach O. Lehmann.

Bestimmung und Messung dieser Bewegungen wird weiter unten angegeben werden (siehe S. 238).

Beispiele für Dispersoide mit Brownscher Bewegung sind z. B. Suspensionen von Gummigutt, Mastix usw., wie man solche durch Vermischen sehr verdünnter alkoholischer Lösungen mit Wasser herstellen kann[4]), aufgeschwemmtes Ultramarin,

---

[1]) V. Henri, Compt. rend 147, 62 (1908); eine zusammenfassende Darstellung der Brownschen Bewegung spez. der Kautschukmilch-Kügelchen findet sich in „Le Caoutchouc et la Gutta-Percha", 1906 und 1908 (S. 2405).

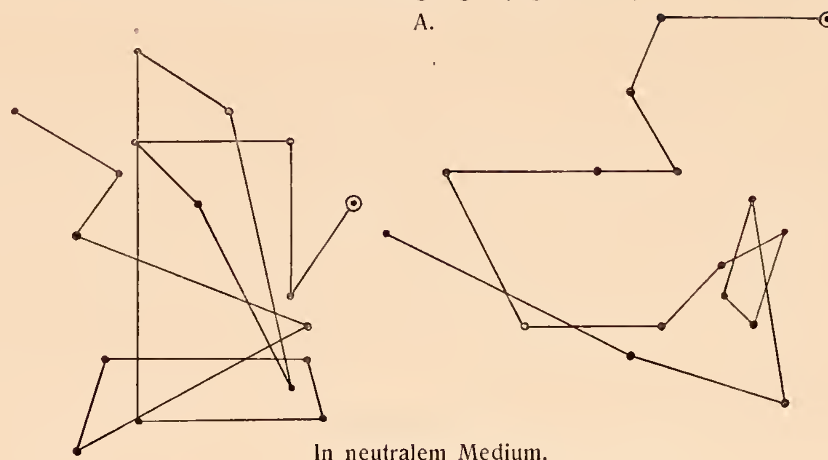
[2]) R. Zsigmondy, Z. Erkenntnis d. Kolloide. Jena 1905, S. 106.

[3]) O. Lehmann, Molekularphysik, Leipzig 1888, 1, S. 264 ff.

[4]) Näheres über die Technik zur Herstellung speziell sehr gleichförmiger Suspensionen, die sich zur Beobachtung der Brownschen Bewegung eignen, siehe z. B. J. Perrin, Die Brownsche Bewegung und die wahre Existenz der Moleküle (Dresden 1910).

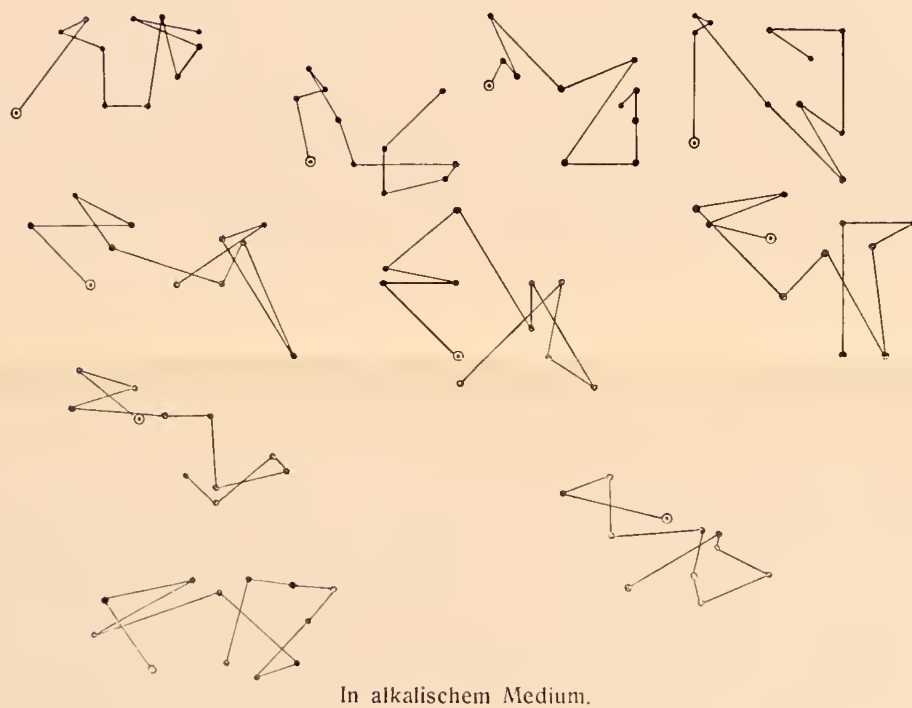
Brownsche Bewegung. (Fig. 34—37.)

A.



In neutralem Medium.

B.



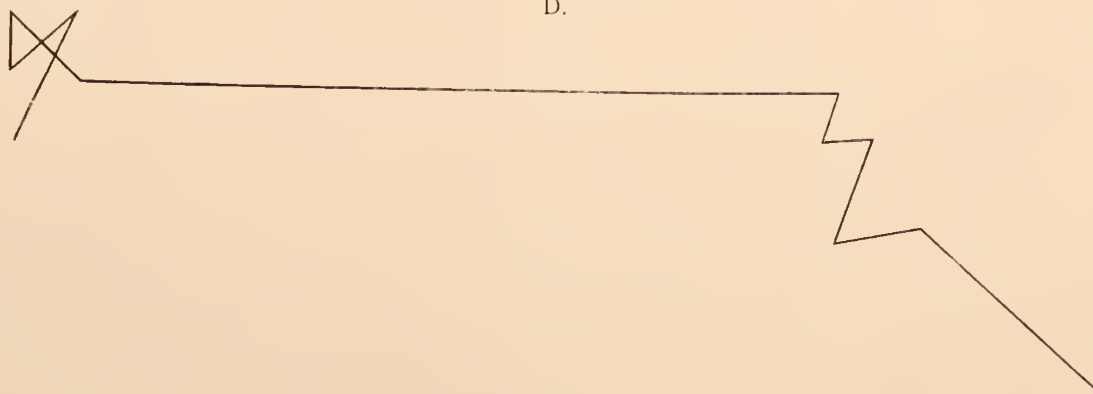
In alkalischem Medium.

C.



In saurem Medium.

D.



A, B, C von Kautschuklatex-Kügelchen nach V. Henri (nach kinematographischen Aufnahmen); D translatorische Brownsche Bewegung eines Goldteilchens von ca. 10 $\mu\mu$ nach R. Zsigmondy. Die Vergrößerung der Figuren A, B, C beträgt ungefähr 1:34000, die von Figur D 1:5000.

Zinnober, Karmin usw. (disperse Phase amorph oder krypto-kristallinisch); der Inhalt der sog. Kalksäckchen zu beiden Seiten der Wirbelsäule des Frosches (die disperse Phase besteht aus deutlichen prismatischen Kriställchen); Metallhydrosole, Metall-sulfidhydrosole und andere Suspensoide. Systeme mit flüssiger disperser Phase und Brownscher Bewegung sind z. B. tierische und pflanzliche Milche (O Lehmann, V. Henri, l. c.). An Systemen mit gasförmigem Dispersionsmittel kann die Brownsche Bewegung beobachtet werden an Rauch (G + F), z. B. an Tabakrauch, erkaltendem Salmiakdampf, kondensierenden Metalldämpfen usw. (s. w. u.), Nebel (G + Fl) usw.

Im allgemeinen sind zur guten Beobachtung der Brownschen Bewegung starke Vergrößerungen nötig. Vielfach sehr geeignet erweist sich Dunkelfeldbeleuchtung, einschließlich der speziell für Kolloide in Frage kommenden ultramikroskopischen Verfahren (siehe Kap. 7). Von H. Molisch[1]) ist indessen gezeigt worden, wie man unter günstigen Umständen auch mit dem bloßen Auge die Brownsche Bewegung wenigstens erkennen kann. Hierzu eignen sich besonders Präparate vom Milchsaft der Wolfsmilcharten (Euphorbia). Man hält den Objektträger mit dem Präparat in deutlicher Sehweite vertikal oder ein wenig hiervon abweichend, läßt Sonnenlicht (oder konzentriertes Bogenlicht) etwas geneigt zur Oberfläche des Objektträgers einfallen, und beobachtet im durchfallenden Licht. Bei einigem Ausprobieren zwecks Erhaltung der richtigen Winkel „taucht bei richtiger Stellung die Molekularbewegung (Brownsche Bewegung) der Harzkügelchen auf in Form eines eigenartigen Flimmerns, lebhaften Tanzens und Wimmelns der in prachtvollen Interferenzfarben[2]) erscheinenden mikroskopischen Teilchen. In gleicher Weise wie Euphorbia-Milchsaft ist auch in Wasser fein zerriebene Tusche zu empfehlen" (H. Molisch, l. c.).

Über die nicht ganz leichte Sichtbarmachung der Brownschen Bewegung mit dem Projektionsapparat findet sich Anleitung bei J. Perrin, l. c.

---

[1]) H. Molisch, Koll.-Zeitschr. 2, Suppl. I, 9 (1907); Zeitschr. f. wissensch. Mikrosk. 23, 97 (1907); Sitz. Ak. Wiss. Wien, 116, Abt. 1, März 1907.

[2]) Näheres über diese Farbenerscheinungen siehe Kap. 6 des Buches.

Seit ihrer Entdeckung im Jahre 1827 sind die Brownschen Bewegungen sehr häufig sowohl in experimenteller als auch besonders neuerdings in theoretischer Hinsicht untersucht worden. Es existiert über sie schon eine recht umfangreiche Literatur, deren vollständige Aufzählung (über 100 Nummern) hier nicht gegeben werden kann. Auf besonders wichtige Arbeiten wird im folgenden an Ort und Stelle hingewiesen werden; im übrigen muß auf die bereits vorhandenen zusammenfassenden Darstellungen verwiesen werden.[1])

2. Die grundsätzliche Unabhängigkeit der Brownschen Bewegung von äußeren Energiequellen.

Versucht man sich über die Kräfte Rechenschaft zu geben, welche für das Zustandekommen dieser merkwürdigen Bewegungen verantwortlich sind, so ist der nächstliegende Gedanke der an die Wirksamkeit der so außerordentlich schwer zu vermeidenden kleinen Erschütterungen, Wärmeströmungen, ev. infolge einseitiger Belichtung, Verdunstung, Oberflächenspannungsbewegungen im Gefolge von Lösungserscheinungen, chemischen Veränderungen usw. Es hat der eingehendsten, unter allen erdenkbaren Kautelen angestellten Versuche einer ganzen Reihe von Forschern, unter denen Chr. Wiener[2]) und G. Gouy[3]) besonders hervorzuheben sind, bedurft, um zu zeigen, daß die genannten Faktoren nicht die Brownsche Bewegung hervorrufen. Eine Wiedergabe der mannigfaltigen Versuche, welche also die prinzipielle Unabhängigkeit der Brownschen Bewegung von der Zufuhr

---

[1]) Siehe z. B. O. Lehmann, Molekularphysik, Leipzig 1888, 1, S. 264ff. (enthält eine ausführliche Schilderung namentlich der älteren Arbeiten bis zum Jahre 1888); The Svedberg, Nov. Act. Soc. Sc. Upsaliensis, Ser. IV, Vol. 2, No. 1 (1907), S. 125ff. (enthält ein Literaturverzeichnis von ca. 50 Nummern); ders. Autor, Koll.-Zeitschr. 7, 1 (1910), (enthält namentlich Angabe der neueren Arbeiten u. d. Methodik der Untersuchung); J. Perrin, Die Brownsche Bewegung usw., Kolloidch. Beih. 1, Heft 6—7 (1910), auch einzeln im Buchhandel (Dresden, Th. Steinkopff), beginnt mit einer historischen Darstellung des Problems und berücksichtigt namentlich die französischen Autoren vollständig; W. Mecklenburg, Die experimentelle Grundlegung der Atomistik, Jena 1910, usw.

[2]) Chr. Wiener, Poggendorfs Ann. 118, 79 (1863).

[3]) G. Gouy, Journ. de Physique, 2. Ser. 7, 561 (1888); Compt. rend. 109, 102 (1889); Revue génerale des Sciences 1895, 1.

äußerer Energien erwiesen haben, kann nicht in extenso erfolgen und muß daher in der zit. Literatur eingesehen werden. Nur folgende Punkte seien als besonders wichtig hervorgehoben. Es ist dabei im Auge zu behalten, daß alle im folgenden genannten Faktoren natürlich auf die Größe der Brownschen Bewegung von Einfluß sind, daß aber die Tatsache der Eigenbewegung hochdisperser Teilchen insofern unabhängig von denselben ist, als positive und negative Variationen dieser Faktoren auftreten können, ohne daß die Eigenbewegung erlischt.

Erschütterungen, Temperaturströmungen, Verdunstung usw. können dadurch ausgeschlossen werden, daß man in weitgehend erschütterungsfreien Räumen (Kellern, Bergwerksstollen, auf freiem Felde usw., G. Gouy, Chr. Wiener usw.) in thermostabilen Wasserbädern, in die auch das Mikroskop-Objektiv tauchte, abgeschlossenen Objektivzellen usw. arbeitet.

Die prinzipielle Unabhängigkeit von der Belichtung ergibt sich u. a. aus dem völligen Mangel einer Abhängigkeit der Bewegungsgröße von der Intensität und der Farbe des Lichtes, falls die Wärmestrahlen tunlichst ausgeschaltet werden (G. Gouy, R. Zsigmondy, l. c. 1905).

Auch gegenseitige Anziehungen und Abstoßungen der verschieden schnell „schwingenden" Teilchen, die z. B. auf der elektrostatischen Ladung der Teilchen beruhen, können nicht die Ursache sein (Chr. Wiener, l. c., C. Fuchs[1]). Im speziellen hat The Svedberg (l. c.) an Silberhydrosolteilchen gezeigt, daß auch bei Aufhebung und Umkehrung der elektrischen Ladung, wie eine solche durch Zusatz sehr kleiner Elektrolytmengen bewerkstelligt werden kann (siehe Kap. 8), die Teilchengeschwindigkeit nicht geändert wird. Man kann die Größe und den Sinn der elektrischen Ladung solcher Teilchen bestimmen durch Sinn und Geschwindigkeit ihrer sog. elektrophoretischen Wanderung, d. h. der Bewegung, welche geladene Teilchen unter dem Einfluß eines elektrischen Stromes annehmen. (Näheres hierüber muß in Kap. 8 eingesehen werden.) Folgende Tabelle zeigt die Unabhängigkeit der Brownschen Bewegung, gemessen durch die Größe 2 A, über deren

---

[1]) C. Fuchs, Rep. d. Physik. 25, 735 (1889).

Bedeutung weiter unten (S. 239) das Nähere gesagt werden wird, von Sinn und Größe der elektrischen Ladung.

Tab. 29.

Unabhängigkeit der Brownschen Bewegung von Sinn und Größe der elektrischen Ladung kolloider Silberteilchen (nach The Svedberg).[1]

Sinn und Größe der elektrischen Ladung, bestimmt und gemessen durch die elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit der Teilchen in μ/sek. : volt/cm	Intensität der Brownschen Bewegung, gemessen durch die Größe 2A*
+2.10	2.5
+0.26	2.5
—0.42	2.4
—1.76	2.4

* Über die Bedeutung der Größe 2A siehe S. 239.

Weiterhin hat auch J. Perrin (l. c. 1910, 273) bei Gummigutt-Suspensionen gefunden, daß ein Zusatz von Säurespuren, welcher die natürliche Ladung der Teilchen erst neutralisierte und dann ihrem Sinne nach umkehrte, die Brownsche Bewegung „nicht nennenswert“ beeinflußte.

Die Bewegung wird nicht verursacht oder entscheidend beeinflußt durch chemische Reaktionen zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel. Dies geht nicht nur daraus hervor, daß die chemisch heterogensten Stoffe, soweit bisher untersucht, alle bei genügend hohem Dispersitätsgrad die Eigenbewegung zeigen, sondern insbesondere auch daraus, daß die Brownsche Bewegung in einem gegebenen Dispersoid in bezug auf ihre Intensität zeitlich völlig unveränderlich ist, soweit dies mit den bisherigen Methoden festgestellt werden konnte. Fänden chemische Reaktionen statt, die zu den Bewegungen der Teilchen etwa auf dem Umwege von Kapillarbewegungen führten (analog etwa wie bei dem bekannten Beispiel des Quecksilbertropfens in Berührung mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat), so müßte nach einiger Zeit ein Stillstand der Bewegung eintreten. Tatsächlich zeigen aber feste Partikelchen und Gasbläschen, die in den sog. „Flüssigkeitslibellen“ vieler Mineralien eingebettet und offenbar ganz außerordentlich alt

sind, ebenfalls unter Umständen sehr schön die Brownsche Bewegung (siehe z. B. G. Gouy, l. c.). Eine analoge Betrachtung schließt auch alle die, von vornherein z. T. recht plausibel erscheinenden Kapillartheorien der Brownschen Bewegung aus[1]), da man wenigstens z. Z. nicht einsehen kann, warum auch hier sich im Laufe der Zeit kein Gleichgewicht zwischen den Verschiedenheiten der beteiligten Oberflächenspannungen z. B. in einem abgeschlossenen Flüssigkeitsvolum eingestellt haben soll.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß auch die Formart sowohl der dispersen Phase als auch des Dispersionsmittels nicht von ausschlaggebender Bedeutung für das Zustandekommen der Brownschen Bewegung ist, falls nur letzteres eine Bewegung überhaupt zuläßt, d. h. flüssig oder gasförmig ist. So zeigen sowohl feste und flüssige Partikel (siehe obige Beispiele) als auch Gasbläschen[2]) in Flüssigkeiten Brownsche Bewegung; desgleichen aber auch feste und flüssige Partikel in Gasen, wie schon von L. J. Bodaszewski[3]), in neuerer Zeit besonders von H. Molisch, l. c., F. Ehrenhaft[4]), M. de Broglie[5]) u. a. an Rauch, kondensierenden Metalldämpfen, Flüssigkeitsnebeln usw. studiert wurde.[6])

Endlich geht aus der grundsätzlichen Unabhängigkeit der Brownschen Bewegung von der Formart der dispersen Phase mit demonstrativer Deutlichkeit hervor, daß auch die Dichte nicht für ihr Auftreten von maßgeblichem Einfluß ist, wie

---

[1]) Solche Kapillartheorien der Brownschen Bewegung sind u. a. aufgestellt worden von G. van der Mensbrugghe, Poggendorfs Ann. 138, 323 (1869); C. Maltézos, Ann. chim. phys. [7] 1, 559 (1894); Compt. rend. 121, 303 (1895); G. Quincke, Verh. d. Naturforscher usw., Düsseldorf 1898, S. 26; Beibl. Ann. d. Physik 23, 934 (1899) usw.

[2]) Brownsche Bewegung von Gasbläschen in Flüssigkeiten ist bereits von G. Gouy, l. c., beobachtet worden.

[3]) L. J. Bodaszewski, Dinglers Polytechn. Journ. 239, 325 (1881).

[4]) F. Ehrenhaft, Sitz. Ak. Wiss. Wien, 116, 1139 (1907); ibid. März 1909, Physik. Zeitschr. 12, 308, 1909 usw.

[5]) M. de Broglie, 148, 1163, 1315 (1909); Le Radium 1909, S. 203.

[6]) Siehe auch schon O. Lehmann, Molekularphysik, Leipzig 1888, 2, S. 5ff.

übrigens auch schon von den älteren Autoren (Chr. Wiener, G. Gouy usw.) mit Nachdruck hervorgehoben wurde.

Es ergibt sich aus diesen z. T. mit außerordentlicher Sorgfalt ausgeführten Untersuchungen, daß die Energiequelle für die Brownsche Bewegung innerhalb der dispersen Systeme liegen und offenbar von sehr allgemeiner Beschaffenheit sein muß, da sie ihre Wirkungen unter den geschilderten verschiedenartigsten Außenbedingungen entfalten kann. Hervorgehoben muß dabei werden, daß sie nur in dispersen Systemen, noch dazu nur in solchen von höherem Dispersitätsgrade (s. w. u.), die geschilderten sinnfälligen Wirkungen ausübt. Man hat nun namentlich in neuerer Zeit mit großem Erfolg die molekularkinetischen Vorstellungen, nach welchen speziell Gase und Flüssigkeiten ein Konglomerat sich lebhaft bewegender molekulardisperser Teilchen darstellen, zur Erklärung der Brownschen Bewegung herangezogen, indem man in ihnen das direkte, augenfällige Resultat der hypothetischen Eigenbewegung z. B. der Flüssigkeitsmoleküle sah. In Abschnitt 13 dieses Paragraphen wird hierauf noch näher einzugehen sein. Nur sei hier angemerkt, daß es dem Verfasser trotz größter Bewunderung für die Erfolge dieser kinetischen Auffassung keineswegs ausgeschlossen erscheint, daß die künftige Forschung noch eine andere, allgemeinere und weniger hypothetische Bestandteile enthaltende Auffassung der Eigenbewegung ergeben wird.

3. Die genauere Bestimmung u. Messung der Brownschen Bewegung.

Um ein genaueres, möglichst quantitatives Studium dieser außerordentlich unregelmäßigen Bewegungen zu ermöglichen, sind verschiedene Methoden ersonnen worden.[1]) Zunächst muß man sich klarmachen, daß jede graphische Darstellung der Bewegung in einer Ebene offenbar nur einen Teil der Bewegung darstellt, nämlich die Projektion derselben. Man kann indessen in erster Annäherung annehmen, daß die Bewegungen in den anderen Richtungen des Raumes von gleicher Beschaffenheit sind, namentlich wenn man viele und längere Kurven aufzeichnet, von denen man kleinere Bruchstücke miteinander ver-

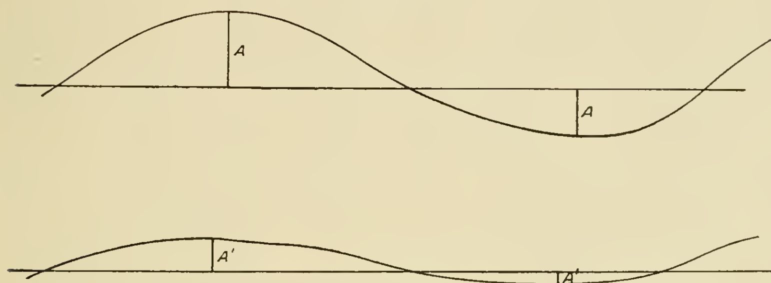
---

1) Siehe hierzu insbesondere die kritische Darstellung von The Svedberg, Koll.-Zeitschr. 7, 1 (1910); ferner J. Perrin, l. c., St. Jahn, Jahrb. f. Radioakt. 16, 235 (1909).

gleicht. Solche Kurven sind z. B. von F. M. Exner (l. c.) dadurch hergestellt worden, daß er sein Mikroskop mit einem Prisma-Zeichenapparat verband, und die Spur der Teilchen auf einer berußten Glasplatte mit der Nadel nachzog. Notiert man z. B. die Zeit, welche ein Teilchen zu irgendeinem Kurvenzug braucht, etwa mit der Stechuhr, und mißt ev. mit Hilfe der Lupe und eines Kurvenmessers die gezeichnete Spur aus, so erhält man durch Division eine durchschnittliche Geschwindigkeit der Teilchen.

Eine andere sehr ingeniöse Methode von The Svedberg[1]) beruht auf folgendem Prinzip. Wenn man ein flüssiges Disper-

Fig. 38.



Schema zur Messung der Brownschen Bewegung.

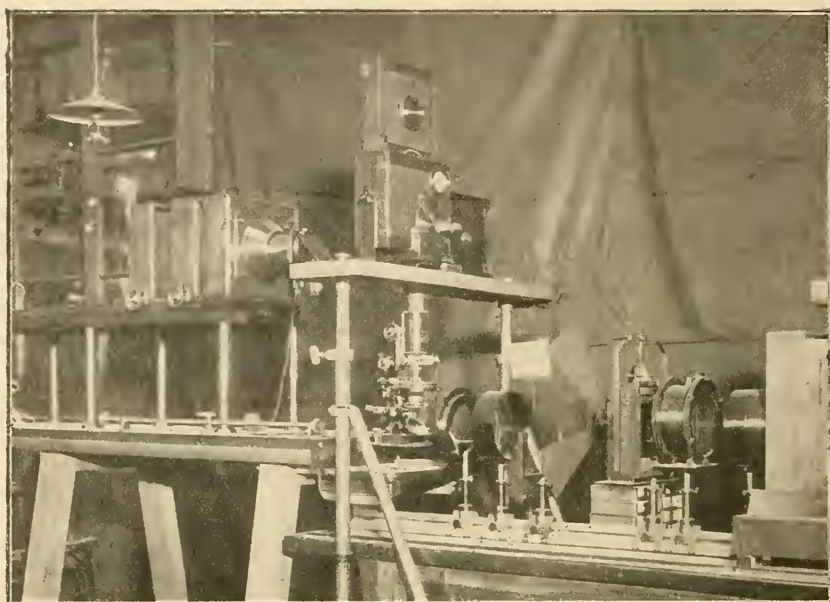
soid mit konstanter Geschwindigkeit durch den Objektträger oder die Küvette eines Mikro- resp. Ultramikroskops (siehe Kap. 8) fließen läßt, so sieht man bei genügend schnellem Durchströmen eine ganze Anzahl von Lichtkurven.[2]) Dies sind die optischen Nachbilder der einzelnen dispersen Teilchen, welch letztere sich zu schnell bewegen, um einzeln gesehen zu werden. Diese Kurven haben nach Art etwa von Fig. 38 eine wellen- oder zickzackförmige Form, und offenbar entspricht die Abweichung der Wellengipfel von der geraden, durch die Strömung bewirkten Bewegung der Intensität der Eigenbewegung der Teilchen. Der Abstand des Wellengipfels oder die Amplitude (= A) kann direkt mit dem Okularmikrometer gemessen oder geschätzt werden, und, falls die Strömungsgeschwindigkeit bekannt ist, kann nach Bestimmung der Appa-

[1]) The Svedberg, l. c.; ferner Z. f. Elektroch. 12, 853, 909 (1906).
[2]) Natürlich kommt hierbei nur Dunkelfeldbeleuchtung in Frage.

ratkonstanten[1]) auch die mittlere absolute Geschwindigkeit der Teilchen berechnet werden[2]). Denkt man sich die Flüssigkeit stillstehend, so entspricht 2A der Verschiebung des Teilchens um seine Anfangslage.

Noch genauere Messungen lassen sich mit Hilfe photographischer und speziell kinematographischer Apparate anstellen. Bei diesen Verfahren, die in verschiedenster Ausführung von M. Seddig[3]), V. Henri (l. c.), H. Siedentopf[4])

Fig. 39.



Apparatur zur kinematographischen Aufnahme der Brownschen Bewegung nach V. Henri.

und The Svedberg (l. c. 1910) angewendet wurden, kann offenbar die Ortsveränderung der Teilchen nach bestimmter Zeit, m. a. W. ihre „Verschiebung", mit großer Genauigkeit bestimmt werden. Seddig, Henri, Chaudesaigues usw. stellten die Lageände-

[1]) Siehe über die Einzelheiten dieser Messungen besonders The Svedberg, Nor. Ac. Soc. Sc. Upsaliensis, l. c., S. 143.

[2]) Nach einem völlig analogen Verfahren hat auch M. de Broglie (l. c.) die Brownsche Bewegung in Gassuspensionen gemessen.

[3]) M. Seddig, Sitz. Marburger Ges. Nov. 1907; Physik. Zeitschr. 9, 465 (1908); Habilitationsschrift Frankfurt a. M. 1909.

[4]) H. Siedentopf, Zeitschr. f. wiss. Mikrosk. 26, 407 (1909).

rungen der Teilchen dadurch fest, daß sie ein Präparat kurz hintereinander mehrmals photographierten, Seddig z. B. zweimal nach je $^1/_{10}$ Sekunden, Henri mit einem Apparat für kinematographische Aufnahmen sogar nach $^1/_{20}$ Sekunden viele Male auf einer entsprechenden Filmrolle. Die hochinteressante Apparatur des letzteren Forschers ist in Fig. 39 wiedergegeben worden. Man sieht links die Kamera für kinematographische Aufnahmen, in der Mitte das Ultramikroskop und rechts den Beleuchtungsapparat (Bogenlampe usw.). Durch Ausmessen der Platten und Eintragen der gefundenen Lageveränderungen der Teilchen in ein Koordinatennetz läßt sich, da das Zeitintervall sehr genau bekannt ist, auch die mittlere Geschwindigkeit der Teilchen mit großer Annäherung feststellen. Die Mehrzahl der auf Tafel IV wiedergegebenen Wegprojektionen von in Brownscher Bewegung begriffenen Teilchen sind auf diese Weise gefunden worden. H. Siedentopf photographiert die Bewegung durch eine fallende photographische Platte, und erhält damit, wie Fig. 40, S. 242 zeigt, sehr schöne, deutlich ausgezogene Kurven, die in völlig analoger Weise wie das zuerst von Svedberg angegebene Strömungsverfahren zur Ausmessung der Bewegung benützt werden können. Sodann hat The Svedberg (l. c.) noch ein neueres photographisches Verfahren angegeben, bei dem ebenfalls die Lageveränderungen als Punkte auf einem sich drehenden Film abgebildet werden; Einzelheiten müssen in der zit. Arbeit eingesehen werden. Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß P. Chaudesaigues[1]) und nach ihm J. Perrin in seiner zit. großen Arbeit die Geschwindigkeit dadurch bestimmten, daß sie ebenfalls die Lageveränderung der Teilchen mittels eines Zeichenapparates in bestimmten Zeitintervallen markierten.

Die rotierenden Bewegungen endlich, die manche Teilchen bei sehr genauer Betrachtung zeigen, konnte J. Perrin[2]) dadurch näher bestimmen, daß er die Drehungen von kleinen Unvollkommenheiten wie exzentrischen Luftbläschen usw. an größeren Mastixkügelchen in der Zeiteinheit feststellte.

Mittels der genannten Methoden kann nun die wichtigste Eigenschaft der Brownschen Bewegung, ihre Geschwindigkeit

[1]) P. Chaudesaigues, Compt. rend. 147, 1044 (1908).

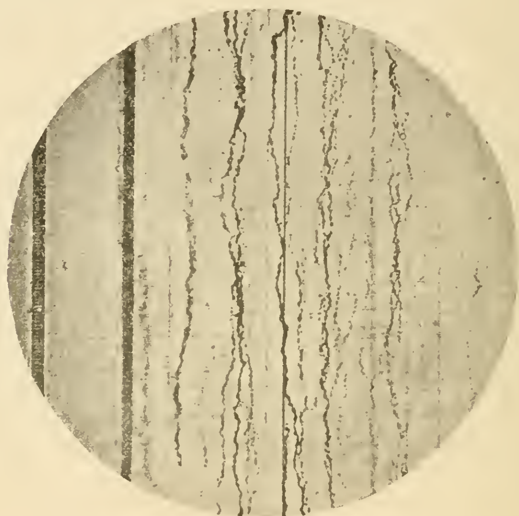
[2]) J. Perrin, Compt. rend. 149, 549 (1909).

näher bestimmt und der Einfluß verschiedener Außenbedingungen näher charakterisiert werden.

4. Gleichförmigkeit der Brownschen Bewegung. Als eine der allgemeinsten Gesetzmäßigkeiten, die für jede Theorie der Brownschen Bewegung von fundamentaler Bedeutung ist, fand The Svedberg[1]), daß die Größe der Ab-

Fig. 40

Brownsche Molekularbewegung.
Momentaufnahme auf fallender Platte mit aplanatischem Dunkelfeldkondensor von Zeiss.
(Nach H. Siedentopf.)



Die Teilchen einer kolloiden Lösung von Silber nach Carey Lea von ca. 20 $\mu\mu$ mittlerer Größe beschreiben eine in der Fallrichtung von oben nach unten ausgezogene Kurve. Sie sind in den Momenten über- resp. unterexponiert, wo ihre Bewegungsimpulse in resp. entgegengesetzt der Fallrichtung liegen.

Die Leiter links ist die Zeitmarke (Spalt durch Wechselstrom beleuchtet). Die Sprossendistanz entspricht $^1/_{50}$ Sekunde.

Der schwarze Strich entspricht einem größeren am Deckglase fest absorbierten Teilchen.

---

1) The Svedberg, Z. f. Elektroch. 12, 853, 909 (1909).

weichung von der Geraden, die Amplitude direkt proportional der „Schwingungsdauer“ ist, d. h. der Zeit, welche das Teilchen zur Ausführung einer (resp. zweier entgegengesetzter) Schwingungen braucht. Ist 2A die (doppelte) Amplitude (auch „Schwingungshöhe“ genannt), und 2t die Schwingungsdauer, so gilt nach diesem Forscher das Gesetz

$$\frac{A}{t} = \text{konst.}$$

Man kann dies Gesetz auch so aussprechen: Die Geschwindigkeit der Brownschen Bewegung ist eine gleichförmige, im Gegensatz etwa zu gleich- oder ungleichförmig beschleunigten oder verlangsamten Geschwindigkeitsformen. Wie schon The Svedberg (l. c.) hervorhebt, ist diese Tatsache darum so wichtig, weil aus ihr hervorgeht, daß die Kräfte der Brownschen Bewegung z. B. nicht elastischer Natur sein können. Denn bei elastischen Bewegungen ist ebenso wie bekanntlich bei den Pendelschwingungen die Schwingungsdauer unabhängig von der Schwingungsweite oder Amplitude.

Die experimentelle Feststellung dieses Gesetzes könnte etwa so erfolgen, daß man verschieden große Teilstrecken eines schwingenden Teilchens durch die dazugehörigen Zeiten dividiert, und die Konstanz der Quotienten prüft. Oder aber man mißt die mit der Temperatur veränderlichen Amplituden (s. w. u.) und die dazugehörigen Zeiten. Vielleicht am bequemsten ist die Methode, Teilchen von möglichst gleichem Durchmesser in verschieden viskosen Flüssigkeiten in bezug auf die Konstanz des Quotienten $\frac{\text{Weg}}{\text{Zeit}}$ miteinander zu vergleichen. Denn wie leicht ersichtlich ist und noch näher geschildert werden wird (siehe S. 245), hängt die Geschwindigkeit wesentlich von der inneren Reibung des Dispersionsmittels ab. Diesen letzteren Weg hat nun The Svedberg (l. c. 1906) in der Tat eingeschlagen.

Folgende Tabelle zeigt diese Regelmäßigkeit für kolloides Platin in verschiedenen Dispersionsmitteln, wobei die ziemlich großen Versuchsfehler mit in Rücksicht zu ziehen sind.

Tab. 30.

Proportionalität zwischen Schwingungshöhe und Schwingungsdauer bei der Brownschen Bewegung von kolloidem Platin nach The Svedberg.

Dispersionsmittel*)	Schwingungshöhe 2A in μ	Schwingungsdauer t in sek.	Quotient $\frac{2A}{t}$ = konst.
Azeton	6.2	0.032	194 (18°)
Aethylazetat	3.0	0.028	139 (19°)
Amylazetat	2.9	0.026	112 (18°)
Wasser	2.1	0.013	162 (20°)
norm. Propylalkohol . .	1.3	0.009	145 (20°)

*) Zu berücksichtigen ist, daß die Versuchstemperatur zwischen 18 und 20° schwankte.

5. Einfluß der spezifischen Oberfläche der Teilchen.

Erst von einem gewissen Durchmesser an, der nach den Untersuchungen von Chr. Wiener, l. c., auf ca. 3—5 μ zu schätzen ist, beginnen disperse Teilchen merklich Brownsche Bewegung zu zeigen. Die Bewegung wird um so lebhafter, je kleiner die Teilchen sind, falls alle übrigen Bedingungen konstant gehalten werden. Dies zeigen z. B. die folgenden Zahlen (nach F. M. Exner, l. c.) für die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von Gummigutt-Teilchen bei konstanter Temperatur (23°) von ihrer Größe:

Tab. 31.

Abhängigkeit der Brownschen Bewegung von der Teilchengröße (nach F. M. Exner).

Durchmesser der Teilchen in μ	Geschwindigkeit der Teilchen in μ:sek.
1,3	2,7
0,9	3,3
0,4	3,8

Die mittlere absolute Geschwindigkeit kolloider Teilchen beträgt nach The Svedberg, l. c., etwa

$$0.02 \text{ bis } 0.04 \frac{\text{cm}}{\text{sek.}}$$

$$\text{resp. } 200 \text{ bis } 400 \frac{\mu}{\text{sek.}}$$

ist also ca. 100mal so groß als die Geschwindigkeit mikroskopischer, grob disperser Teilchen. Natürlich finden sich auch hier alle möglichen Übergänge, und es wäre von großem Interesse, eine etwas ausgedehntere Versuchsreihe über die Funktion Geschwindigkeit × Dispersitätsgrad anzustellen.

6. Einfluß der Konzentration des Dispersoids.

Die Geschwindigkeit hängt ab von der Anzahl der Teilchen pro Volumeinheit, da nämlich R. Zsigmondy[1]) gefunden hat, „daß die Teilchen einander zu beeinflussen scheinen, und daß die Lebhaftigkeit der Bewegungen durch Verdünnung der Goldteilchen meist etwas abnimmt". Eine nähere quantitative Bestimmung dieser in vieler Hinsicht außerordentlich wichtigen Beziehung steht noch aus.

7. Einfluß der Viskosität des Dispersionsmittels.

Wie leicht einzusehen, verlangsamt eine größere innere Reibung die Bewegung. Von The Svedberg (l. c.) ist diese Beziehung an kolloiden Systemen näher untersucht worden mit dem interessanten Resultate, daß die Abhängigkeit der mittleren Geschwindigkeit (resp. Weglänge) von der Viskosität des Dispersionsmittels durch eine annähernd hyperbolische Funktion dargestellt werden kann. Es gilt m. a. W. die Beziehung

$$A\eta = \text{konst.},$$

worin A die Amplitude und η die innere Reibung des Dispersionsmittels darstellt. Die Weglänge in der Zeiteinheit ist m. a. W. umgekehrt proportional der inneren Reibung des Dispersionsmittels. Über den Umfang, in welchem dies Gesetz gilt, gibt folgende Tabelle, ebenfalls nach Messungen an kolloiden Platinteilchen Auskunft.

---

[1]) R. Zsigmondy, Z. Erkenntnis d. Kolloide (Jena 1905), 111.

Tab. 32.

Abhängigkeit der Weglänge von der inneren Reibung des Dispersionsmittels bei Brownscher Bewegung von kolloidem Platin, nach The Svedberg.

Dispersionsmittel	Weglänge 2A in μ	Innere Reibung in c. g. s. Einheiten $\eta \cdot 10^3$	$2A \cdot \eta$ = Konst.
Azeton	6.2	3.2	19.8
Aethylazetat . . .	4.0	4.6	18.4
Amylazetat . . .	3.0	5.9	17.7
Wasser.	2.2	10.2	22.4
norm. Propylalkohol	1.4	22.6	31.6
p-Isobutylalkohol .	1.2	39.3	47.3

Wie ersichtlich, nimmt bei den höheren Werten der inneren Reibung das Produkt $2A\eta$ zu; allerdings wird hier auch die Messung der Weglänge sehr schwierig. Analoge Resultate zeigt die folgende Tabelle mit auf elektrischem Wege¹) hergestellten Kalzium-Organosolen, in der auch die ungefähren Schwankungen der Weglängen mit angegeben worden sind.

Tab. 33.

Abhängigkeit der Weglänge von der inneren Reibung des Dispersionsmittels bei Brownscher Bewegung von kolloidem Kalzium, nach The Svedberg.

Dispersionsmittel	Weglänge 2A in μ	Innere Reibung in c. g. s. Einheiten $\eta \cdot 10^3$	$2A \cdot \eta$
Aethyläther	8—9	2.4	19.2—21.6
Aethylazetat	4—5	4.7	18.8—23.5
Chloroform	2—3	5.8	11.6—17.4
Aethylalkohol	0.5—2	12.7	6.35—25.4
Isobutylalkohol . . .	unbestimmbar klein	40.0	?

Schließlich sei darauf hingewiesen, daß die von Svedberg experimentell gefundene umgekehrte Proportionalität eine Folgerung aus dem von Stokes schon im Jahre 1850 aufgestellten Gesetze ist, welch letzteres allgemein die Abhängigkeit der Bewegung kleiner Teilchen von den verschiedenen in Frage kommenden Faktoren darstellt (siehe hierüber Abschn. 12, S. 254).

¹) Siehe das Kap. über „Herstellung kolloider Lösungen“ in Teil III.

8. Einfluß der Temperatur. Die Bewegung nimmt zu mit steigender Temperatur, wobei allerdings zu berücksichtigen ist, daß auch die innere Reibung des Dispersionsmittels durch Temperaturerhöhung verringert wird. Während z. B. ein Gummigutt-Teilchen von 0,9 μ Durchmesser bei 20° eine mittlere Geschwindigkeit von 3,2 μ pro Sekunde hat, bewegt es sich bei 71° mit einer Geschwindigkeit von 5,1 μ in der Sekunde (F. M. Exner, l. c.). Von M. Seddig (l. c.) ist die Temperaturabhängigkeit genauer untersucht worden. Er findet, daß die Amplitude resp. die Verschiebung der Teilchen nach einer bestimmten Zeit von der Temperatur abhängig ist gemäß der Formel

$$A = k \cdot \sqrt{\frac{T}{\eta}}$$

worin A die Amplitude der Teilchen, T die Temperatur in absoluter Skala, und η wieder die innere Reibung ist.[1]) Allerdings sind die gefundenen Werte durchschnittlich 6% höher als die berechneten, doch macht dieser Forscher die Abweichungen plausibel durch den Hinweis auf die störende Rolle der Erwärmung bei der photographischen Bestimmung der Lageveränderungen der Teilchen. Hierdurch wird vor allem die Gleichsinnigkeit der Abweichungen erklärt. Näheres ist aus Tab. 34 zu ersehen.

Schon an den Beobachtungen von F. M. Exner läßt sich übrigens die Gültigkeit dieser Funktion zeigen, worauf J. Perrin, l. c. (1910, S. 269), hinwies. Denn die Zahl 1.6, welche das Verhältnis der Weglängen $\frac{A_2}{A_1}$ bei einer Temperatursteigerung von 20° auf 71° wiedergibt, ist fast gleich 1.7, der Quadratwurzel nämlich des Ausdruckes

$$\frac{T_2 \cdot \eta_1}{T_1 \cdot \eta_2} = \frac{342 \times 0.010}{293 \times 0.004},$$

welch letzterer offenbar nur eine algebraische Umformung obiger Gleichung ist. Schreibt man obige Gleichung in der Form

$$A^2 = k_1 \cdot \frac{T}{\eta},$$

[1]) Streng genommen untersuchte Seddig die Gültigkeit der obigen Formel auf einem indirekten Wege insofern als er das Verhältnis der Amplituden bei verschiedenen Temperaturen bestimmte, und nicht die Veränderung der absoluten Amplitudenwerte mit der Temperatur.

so ergibt sich, daß das Quadrat der Weglänge direkt proportional dem Verhältnis von absoluter Temperatur und innerer Reibung ist. Eliminiert man den Einfluß der letzteren, indem man das erste Svedbergsche Gesetz ($A\eta = k$) heranzieht, so ergibt sich

$$A^2\eta = A \cdot A\eta = k_1 T; \quad A\eta = \text{konst.}; \quad A = k_2 \cdot T,$$

d. h. die Weglänge ist bei konstanter innerer Reibung direkt proportional der absoluten Temperatur.

Tab. 34.

Abhängigkeit der Brownschen Bewegung von der Temperatur nach M. Seddig.*

Beobachtungstemperaturen		Innere Reibung des Dispersionsmittels		Verhältnis der Verschiebungen bei t_1 und t_2		Abweichung
t_1	t_2	bei t_1	bei t_2	beobachtet	berechnet	in %
20	90	0.0101	0.0032	2.07	1.977	+ 4.7
20	90	0.0101	0.0032	2.08	1.977	+ 5.2
20	72.5	0.0101	0.00392	1.9	1.743	+ 9.0
17	90	0.01106	0.0032	2.20	2.080	+ 5.8
17	72.5	0.01106	0.00392	1.99	1.833	+ 8.6
17	90	0.01106	0.0032	2.18	2.080	+ 4.8
10	90	0.01309	0.0032	2.37	2.290	+ 3.5
17	90	0.01106	0.0032	2.21	2.080	+ 6.3
17	90	0.01106	0.0032	2.19	2.080	+ 5.29
12.9	90	0.01258	0.0032	2.32	2.234	+ 3.9
15	90	0.0113	0.0032	2.22	2.110	+ 5.2
12.9	90	0.01258	0.0032	2.39	2.234	+ 6.7
5.5	90	0.01494	0.0032	2.64	2.463	+ 7.2

* Zu dieser Tabelle wurden die in W. Mecklenburg, l. c., S. 77 zusammengestellten Zahlen benutzt.

9. Einfluß von Zusätzen. Schon den älteren Autoren war bekannt, daß kleine Mengen von Elektrolyten die Brownsche Bewegung stark reduzierten oder sogar aufheben. In der Regel ist nun dieser Stillstand der Teilchen gleichzeitig verknüpft mit einer Agglomeration der Teilchen zu größeren Komplexen, einem Vorgang, dem meist ein Absetzen, d. h. eine Koagulation des Systems folgt. Man hat daher die Meinung vertreten (siehe hierüber The Svedberg, l. c. 1907), daß die Verlangsamungen der Brownschen Bewegung bei Elektrolyt-

zusatz nur dadurch zustande kommen, daß durch das Zusammenballen eine Vergrößerung der schwingenden Teilchen und nur daher, entsprechend den Ausführungen auf S. 244 eine Verlangsamung ihrer Bewegung eintritt. Wennschon diese Auffassung in den meisten Fällen die richtige sein wird, so liegen doch neuere Beobachtungen vor, die zeigen, daß auch ohne Agglomeration eine Verlangsamung der Brownschen Bewegung, und, was hier noch viel wichtiger ist, unter Umständen sogar eine Beschleunigung der Bewegung bei Elektrolytzusatz stattfinden kann. So fand V. Henri (l. c.), daß die Eigenbewegung der Latexkügelchen im Kautschukmilchsaft bei Zusatz von $\frac{n}{10}$ NaOH ungefähr zweimal, bei Zusatz von $\frac{n}{32}$ HCl sogar zirka neunmal so langsam wurde, ohne daß zunächst eine Agglomeration festzustellen war. Während nämlich die Weglänge im normalen Medium pro $^1/_{20}$ Sekunde durchschnittlich 0.62 μ betrug, nahm sie im alkalischen Medium ab auf 0.31 μ, in saurem auf 0.07 μ. Die auf Tafel II unter A aufgenommenen Wegspuren stellen die Brownsche Bewegung dieser Kügelchen in normalem Medium, unter B die bei Alkalizusatz, und unter C die bei Säurezusatz gefundenen dar. Sodann aber fand Lecoq[1]) bei einer kolloiden Lösung von metallischem Arsen, daß die Eigenbewegung deutlich zunahm auf Zusatz von Elektrolyten. Leider gibt der Verfasser nicht an, welche Stoffe und welche Konzentrationen er verwendet hat.

Man könnte die Erscheinung der Verlangsamung etwa dadurch erklären, daß die zugesetzten Jonen von den Latexkügelchen adsorbiert werden und, vielleicht durch Mitschleppen ihrer Hydrathüllen, eine Vergrößerung der Teilchen bedingen. Diese an und für sich sehr plausible Vorstellung versagt aber offenbar gegenüber der von Lecoq gefundenen Beschleunigung der Bewegung bei Elektrolytzusatz, und läßt an andere, elektrische Faktoren denken. (s. w. u.).

Der die Eigenbewegung verlangsamende Einfluß von Nichtelektrolyten (z. B. Harnstoff, Perrin, l. c.) läßt sich, soweit bekannt, völlig durch die hierdurch erzielte Erhöhung der inneren Reibung des Dispersionsmittels verständlich machen.

---

[1]) Lecoq, Compt. rend. 150, 700 (1910).

10. Einfluß der elektrischen Ladung. Bereits oben S. 236 wurde über die interessanten Versuche von The Svedberg und J. Perrin berichtet, aus denen in überzeugender Weise die Unabhängigkeit der Bewegungsgröße schwingender Teilchen von ihrer elektrischen Ladung hervorging. Es sind dies die einzigen, bisher über diesen Punkt angestellten Versuche, und ihre Wiederholung und Erweiterung an anderen dispersen Teilchen wäre von großem Interesse. Die folgende theoretische Überlegung nämlich läßt diese völlige Unabhängigkeit der Bewegungsgröße von der elektrischen Ladung als unerwartet erscheinen. Ein elektrisch geladenes Teilchen erzeugt, wie z. B. aus der Lehre von den Gasionen reichlich bekannt ist[1]), um sich herum ein elektromagnetisches Kraftfeld, das sich seiner Bewegung entgegensetzt. Man sollte daher annehmen (falls gegenseitige Beeinflussungen der Teilchen ausgeschlossen sind), daß die Eigenbewegung um so kleiner würde, je größer die elektrische Ladung des Teilchens ist, und daß bei der Ladung 0, d. h. im isoelektrischen Punkte die Amplitude unter sonst gleichen Bedingungen ein Maximum zeigt. Tatsächlich können nun auch die verlangsamenden Wirkungen kleiner Elektrolytspuren durch Adsorption an den schwingenden Teilchen die Ladung der letzteren im positiven wie im negativen Sinne verändern, wie im Kap. 8 näher gezeigt werden wird, und es erscheint daher keineswegs ausgeschlossen, daß die von Henri und Lecoq beobachteten Erscheinungen mit derartigen Auf- und Entladungsvorgängen zu tun haben.

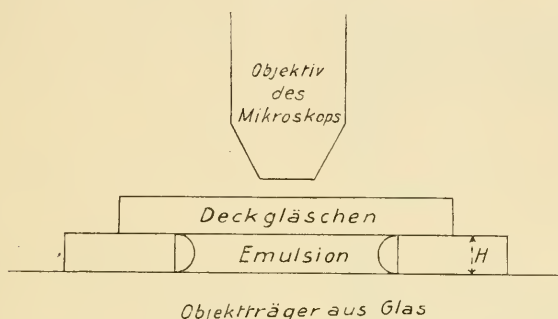
Vielleicht ergibt also die zukünftige Forschung, der genauere Methoden zur Verfügung stehen als diejenigen, welche The Svedberg benutzen konnte, zwar die grundsätzliche, nicht aber die funktionelle Unabhängigkeit der Brownschen Bewegung von der Ladungsgröße der Teilchen.

11. Einfluß der Schwere auf die Verteilung von schwingenden Teilchen. Von J. Perrin (l. c. 1910) sind z. T. in Gemeinschaft mit Chaudesaigues und Dabrowski überaus interessante Versuche gemacht worden über die Verteilung, welche feine Mastixdispersoide annehmen, wenn man sie dem

[1]) Siehe z. B. J. J. Thomson, Conduction of Electricity through Gases. Cambridge 1903.

Einfluß der Schwere überläßt. Es handelt sich hier nicht um Sedimentationserscheinungen im gewöhnlichen Sinne des Wortes, da die gewählten Systeme bereits so hochdispers sind (Durchmesser zirka 0.5 bis 0.7 μ), daß ein Absetzen der dispersen Phase überhaupt nicht, oder doch nur nach sehr langer Zeit erfolgt. Vielmehr bezog sich die Untersuchung auf die Verteilung der in Brownscher Bewegung befindlichen Teilchen in verschiedenen Schichten eines vertikal gestellten Zylinders. Diese Verteilung ist offenbar das Endresultat der Beeinflussung der Brownschen Bewegung durch eine einseitig gerichtete Kraft[1]), hier der Schwere. Man kann von vornherein erwarten, daß

Fig. 41.



Anordnung zur Bestimmung der Verteilung in Mastixdispersoiden nach J. Perrin.

die größere Dichte[2]) der Teilchen, resp. ihr „Übergewicht" den sonst unregelmäßigen Bewegungen eine nach unten gerichtete Komponente erteilen wird, und daß infolgedessen aus der gleichmäßigen Verteilung der Teilchen eine ungleichmäßige, nach unten hin allmählich konzentrierte wird.

Die Versuche Perrins wurden nun nicht, wie man zunächst vermuten könnte, an möglichst hohen Zylindern angestellt, sondern im Gegenteil an kleinen mikroskopischen Flüssigkeits-

[1]) Ganz analoge Verteilungen sollte man übrigens bei Einwirkung anderer einseitiger Kräfte z. B. in einem elektrischen oder magnetischen Felde erwarten.

[2]) Natürlich könnte man bei spezifisch leichteren Teilchen in völlig analoger Weise auch die Verteilung bei der „Aufrahmung" bestimmen.

säulen, die in der Regel nicht höher als 100 μ waren. Die weitere Anordnung geht aus Fig. 41 hervor. Die einzelnen Schichthöhen oder Niveaus wurden nun einfach durch mikrometrisches Höher- und Tieferschrauben des Objektes hergestellt; die in den so entstandenen optischen Schnitten befindlichen Teilchen wurden entweder photographisch oder nach einem besonderen Verfahren[1]) ausgezählt und die in gleichen Niveauabständen erhaltenen Teilchenzahlen miteinander verglichen.[2]) Fig. 42 und 43 zeigen die photographischen Aufnahmen der Verteilung von Gummigutt-Teilchen nach Perrin, die mit der angegebenen Versuchsanordnung erhalten wurden.

Das Resultat dieser Messungen führte zu dem wichtigen Gesetz, daß bei algebraischer Abnahme der Schichthöhe die Konzentration an disperser Phase zunimmt in geometrischer Progression. In Zeichen lautet dies Gesetz

$$2{\cdot}303 \log \frac{n_0}{n_h} = g{\cdot}h,$$

worin n_0 die Konzentration (Teilchenzahl pro Volumeinheit)

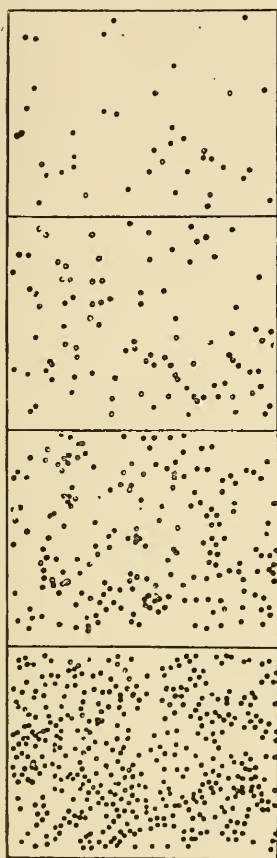
---

[1]) Dies Verfahren bestand darin, daß das Gesichtsfeld durch eine Blende derartig verengt wurde, daß nur wenige (etwa 5—6) Teilchen gleichzeitig gesehen wurden. Ihre Anzahl konnte leicht in wenigen Sekunden festgestellt werden. Eine möglichst große Anzahl solcher Bestimmungen (Perrin hat in manchen Fällen mehrere Tausend Ablesungen gemacht) ergibt die durchschnittliche Anzahl der Teilchen in der betr. Schicht mit genügender Genauigkeit.

[2]) Zwei andere Bestimmungsmethoden, die vielleicht in manchen Punkten einige Vorteile bieten, wären folgende: Man stellt z. B. durch Zerstäuben in geschmolzenem Paraffin Metallkolloide her, gießt die Flüssigkeit in kleine erhitzte Metallringe oder -röhren, läßt die Gefäße einige Zeit bei höherer Temperatur stehen, läßt das Paraffin sodann möglichst schnell etwa durch Eintauchen in flüssige Luft erstarren, und stellt dann mit einem gewöhnlichen Mikrotom die gewünschten Schichten her, die man dann mit Bequemlichkeit ultramikroskopisch auszählen kann. — Ein noch einfacheres Verfahren bestände darin, daß man aus einer mit einem geeigneten Dispersoid gefüllten Bürette, die einige Zeit bei konstanter Temperatur gehalten worden ist, vorsichtig die einzelnen Schichten abfließen läßt und dann ihren Gehalt an disperser Phase bestimmt. Augenscheinlich brauchten zu letzterer Bestimmung nicht einmal mikro- oder ultramikroskopische Methoden angewendet zu werden, sondern die Teilchenzahl ergibt sich proportional dem entweder gewichtsanalytisch oder nach irgendeinem Titrationsverfahren bestimmten Gehalt an disperser Phase.

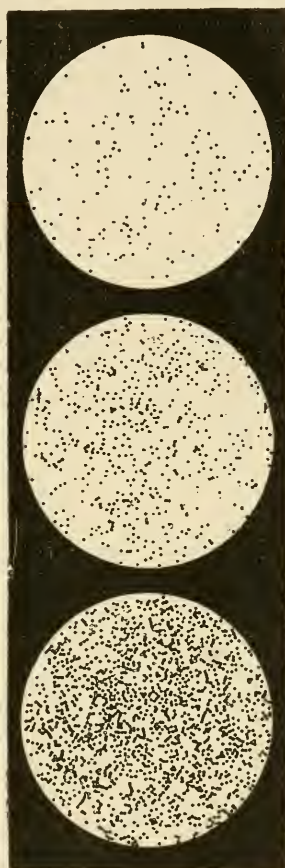
des Ausgangsniveaus 0, n_h die Konzentration in der Höhe h, g die Schwerkraftkonstante, h die Niveauhöhe und 2.303 der Umwandlungsfaktor der dekadischen Logarithmen in die na-

Fig. 42.



Verteilung schwingender Gummigutt-Teilchen unter dem Einfluß der Schwere (0,6 μ Durchmesser, 4 Niveaus, genommen von 10 zu 10 μ). (Nach J. Perrin.)

Fig. 43.



Verteilung schwingender Mastixteilchen unter dem Einfluß der Schwere (1 μ Durchmesser, 3 Niveaus, genommen von 12 zu 12 μ). (Nach J. Perrin.)

türlichen ist. Folgende Tabelle enthält nun eine Zusammenstellung einiger derartiger Versuchsreihen nach J. Perrin (l. c. 1910).

Tab. 35.

Abhängigkeit der Konzentration von Suspensionen von der Schichthöhe nach J. Perrin.

Gummigutt-Suspensionen						Mastix-Suspensionen					
Teilchendurchmesser: 0.28 μ			0.424 μ			ca. 6 μ			ca. 1 μ		
Niveauhöhe	Konz. beob.	Konz. ber.	Niveauhöhe	Konz. beob.	Konz. ber.	Niveauhöhe	Konz. beob.	Konz. ber.	Niveauhöhe	Konz. beob.	Konz. ber.
100 μ	100	100	90 μ	12	11.1	35 μ	10	9.4	24 μ	305	280
75	116	119	60	22.6	23	25	22	21	18	530	528
50	146	142	30	47	48	15	43	45	12	940	995
25	170	169	0	100	100	5	100	100	6	1880	1880
0	200	201									

12. Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes für hochdisperse Teilchen.

Von G. Stokes ist im Jahre 1850 ein allmählich berühmt gewordenes Gesetz aufgestellt worden, welches die Abhängigkeit der Geschwindigkeit kleiner Kugeln, z. B. unter dem Einfluß ihrer Schwere, aber prinzipiell auch unter dem anderer Kräfte, von den einzelnen Faktoren beschreibt. Dieses Gesetz lautet in Zeichen

$$v = \frac{2}{9} \frac{D-d}{\eta} \cdot K \cdot r^2,$$

wobei v die Geschwindigkeit, D die Dichte des Teilchens, d die Dichte der Flüssigkeit, η die innere Reibung, K die Kraft, welche die Bewegung hervorbringt, z. B. also die Schwere, und r der Radius des Teilchens ist. Bei einem gegebenen Dispersionsmittel, konstanter Temperatur usw. ist also die Geschwindigkeit eines Teilchens nach diesem Gesetze proportional dem Quadrate seines Radius. Stokes wandte dies Gesetz an zur Berechnung beispielsweise der Fallgeschwindigkeiten von Regentropfen usw. Es ist nun von Interesse, festzustellen, ob auch bei sehr hohen Dispersitätsgraden, z. B. bei den Brownsche Bewegung zeigenden Dispersoiden, dieses Gesetz gilt (J. Perrin[1]), J. Duclaux[2])).

---

[1]) J. Perrin, Compt. rend. 146, 967 (1908); Kolloidch. Beih. l. c. 1910.

[2]) J. Duclaux, Compt. rend. 147, 131 (1908).

J. Perrin konnte nun in der Tat zeigen, daß das Stokessche Gesetz noch für Teilchen gilt, die einen Halbmesser (Radius) von ca. 0.14 bis 0.45 μ haben, m. a. W. sich bereits dem maximalen Durchmesser kolloider Teilchen (ca. 1 μ) nähern. Der genannte Forscher bestimmte nämlich die Teilchengrößen seiner Suspensionen einmal aus ihrer Sedimentationsgeschwindigkeit nach der Stokesschen Formel, dann durch Auszählen eines Volums mit bekanntem Gehalt an disperser Phase und schließlich noch auf einem mikrometrischen Wege (siehe die zit. Arbeit 1910). Die drei Methoden gaben weitgehend übereinstimmende Resultate, wie folgende Tabelle zeigt.

Tab. 36.

Bestimmung von Teilchengrößen nach verschiedenen Methoden zwecks Nachweis der Anwendbarkeit des Stokesschen Gesetzes auf hochdisperse Systeme (nach J. Perrin).

durch Zählung	nach dem Stokesschen Gesetz	mikrometrisch
0.46 μ	0.45 μ	0.45.5
0.30	0.29	0.30
0.212	0.212	—
0.14	0.12	—

Ob das Gesetz für Systeme noch höheren Dispersitätsgrades gilt, ist z. Z. noch nicht mit Sicherheit zu entscheiden. Allerdings wird es nicht nur in der Theorie der molekulardispersen Lösungen (siehe z. B. W. R. Bousfield[1])), sondern mit großer Ergiebigkeit auch bei den Bewegungserscheinungen der Gasionen angewandt[2]), in beiden Fällen mit bemerkenswerten Erfolgen.

13. Die molekularkinetische Theorie der Brownschen Bewegung. Wie oben erörtert, muß die Energiequelle für die Brownsche Bewegung in irgendwelchen sehr allgemeinen mechanischen Kräften zu suchen sein, die im Innern eines flüssigen oder gasförmigen Dispersoids bestehen. Entsprechend der langen und weiten Verbreitung molekularkineti-

---

[1]) W. R. Bousfield, Z. f. phys. Chem. 53, 270 (1905).

[2]) Siehe z. B. J. J. Thomson, Conduction of electricity through gases, Cambridge 1903 (auch deutsch von G. Siebert, Braunschweig 1904).

scher Auffassungen liegt es nahe, in diesen Bewegungen das direkte Resultat der angenommenen Stöße der Dispersionsmittelmoleküle zu sehen, und in der Tat ist diese Ansicht schon von den älteren Autoren (Chr. Wiener, G. Gouy usw.) als die einzige Erklärungsmöglichkeit angesehen worden. In neuerer Zeit ist nun von zwei theoretischen Physikern, A. Einstein[1]) und M. von Smoluchowski[2]), in einigen überaus wichtigen Arbeiten auf Grund molekularkinetischer Vorstellungen eine Theorie der Brownschen Bewegung entwickelt worden, die auf etwas verschiedenen Wegen zu zwei formal identischen Formeln geführt hat, d. h. in denen nur ein Zahlenfaktor variiert. Diese fundamentale Gleichung für die Kinetik disperser Systeme lautet

$$\Delta = \sqrt{K \cdot \frac{RT}{N} \cdot \frac{t}{\eta r}}.$$

In ihr bedeutet:

Δ die mittlere Weglänge des Teilchens,
K eine Konstante,
R die Gaskonstante,
T die absolute Temperatur,
N die Anzahl der Teilchen eines Grammoleküls der dispersen Phase (die sog. Avogadrosche Konstante),
t die Schwingungszeit,
η die innere Reibung des Dispersionsmittels und
r den Radius des kugelförmig gedachten Teilchens.

Die Formel von M. von Smoluchowski unterscheidet sich von der oben gegebenen nur dadurch, daß vor die Wurzel der rechten Seite noch der Zahlenfaktor $^{64}/_{27} = 2.37$ tritt.

Auf die Ableitung dieser Formel kann hier nicht eingegangen werden[3]), nur soll kurz gezeigt werden, in wie weitem Maße diese auf reichlich theoretischen Grundlagen abgeleitete Gleichung den von The Svedberg und J. Perrin experimentell gefundenen Tatsachen entspricht. Dabei soll hervorgehoben werden, daß speziell die beiden von The Svedberg aufgestell-

---

[1]) A. Einstein, Ann. d. Physik (4) 17, 549 (1905); (4) 19, 371 (1906). Z. f. Elektrochem. 13, 41 (1907).

[2]) M. von Smoluchowski, Ann. d. Physik (4) 21, 756 (1906).

[3]) Siehe die Originalarbeiten sowie das vorzügliche Büchlein von W. Mecklenburg, Die exper. Grundlegung der Atomistik, Jena 1910.

ten Gesetze über die Gleichförmigkeit der Brownschen Bewegung und über ihre Abhängigkeit von der Viskosität gefunden wurden, bevor dieser Forscher Kenntnis von der Einstein-Smoluchowskischen Formel hatte.

Die Diskussion dieser Gleichung führt nämlich zu folgenden Schlüssen. Setzen wir alles in der Formel konstant bis auf die Weglänge, die Schwingungszeit und die Viskosität, so erhalten wir die Gleichung

$$\Delta = K \sqrt{\frac{t}{\eta}} \text{ resp. } \Delta^2 = K_1 \cdot \frac{t}{\eta} \cdot$$

Letztere Form würde besagen, daß nicht die Weglänge, sondern ihr Quadrat direkt proportional ist der Schwingungszeit und umgekehrt proportional der inneren Reibung des Dispersionsmittels. Nun hat aber The Svedberg (siehe S. 245) gefunden, daß die einfache Weglänge proportional der Schwingungszeit ist, und ebenfalls, daß die einfache Weglänge umgekehrt proportional der innern Reibung ist. In der Tat läßt sich obige Gleichung zerlegen in zwei Faktoren dieser Form, wie aus folgender Umbildung hervorgeht:

$$\Delta^2 = k \cdot \frac{t}{\eta} = \frac{\Delta}{t} \cdot \Delta\eta = k.$$

Ist nun einer der Faktoren etwa $\frac{\Delta}{t}$ konstant, wie dies z. B. von der kinetischen Gastheorie, welche die Gleichheit der mittleren Geschwindigkeit der Gasmoleküle annimmt, gefordert wird, und wie dies auch experimentell von The Svedberg gefunden wurde, so muß auch der andere Faktor $\Delta\eta$ konstant sein. Nimmt man umgekehrt die Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes an, so ergibt sich $\Delta\eta$ als konstant und dementsprechend $\frac{\Delta}{t}$ = konst. als Konsequenz usw. Die aus der kinetischen Theorie abgeleitete Formel stellt also in der Tat den Fall dar, in dem beide Svedbergschen Gesetze gleichzeitig Geltung haben.

Es ergibt sich also, daß die molekularkinetischen Schlüsse der genannten Autoren durchaus von der Erfahrung beseitigt werden.

Man kann nun mit Hilfe dieser Gleichung umgekehrt aus den Daten für Viskosität, Teilchengröße usw. die absolute Größe

der Brownschen Bewegung berechnen. Svedberg (l. c.) und V. Henri (l. c. 1908) haben solche Rechnungen ausgeführt. Die Resultate gaben zwar keine völlige Übereinstimmung, doch war nicht nur die Größenordnung getroffen, sondern die Abweichungen bewegten sich ungefähr alle in demselben Verhältnis. Hierfür ist unzweifelhaft die Willkür, resp. Ungenauigkeit, die noch einigen der verwendeten Konstanten anhaftet, verantwortlich zu machen. Folgende Tabelle zeigt die wichtigsten dieser Berechnungen.

Tab. 37.

Berechnung der Weglänge von in Brownscher Bewegung befindlichen kolloiden Platinteilchen gemäß der Formel von Einstein-Smoluchowski (nach The Svedberg).

Dispersionsmittel	t	$\eta \cdot 10^3$ (in sek.)	A gefund. (in μ)	A berechn. (in μ)	$\frac{\text{A gef.}}{\text{A ber.}}$
Azeton	0.032	2.3	3.1	0.71	4.4
Äthylazetat	0.028	4.6	2.0	0.44	4.5
Amylazetat	0.026	5.9	1.5	0.38	4.0
Wasser	0.013	10.2	1.1	0.20	5.5
norm. Propylalkohol . .	0.009	22.6	0.7	0.11	6.4

Auch die Größe der Rotationsbewegung von dispersen Phasen stimmt, wie J. Perrin (l. c.) zeigte, mit der entsprechenden aus der kinetischen Theorie von A. Einstein abgeleiteten Formel innerhalb der sehr großen Fehlergrenzen überein. Ferner ist ebenfalls für Gase bereits kinetisch das logarithmische Gesetz abgeleitet worden, welches, wie in Abschn. 11 geschildert, nach J. Perrin auch die Konzentrationsveränderung einer Suspension mit der Niveauhöhe darstellt. Nur sind in beiden Fällen die Konstanten der Formel weit voneinander verschieden: Während z. B. die Atmosphäre der Erde erst bei zirka 6 km Höhe eine halb so hohe Dichte hat wie an der Erdschicht, verringert sich z. B. die Konzentration bei den von Perrin untersuchten Dispersoiden zuweilen schon bei einem Niveauunterschied von 10 μ auf die Hälfte.

Sodann sei in Kürze darauf hingewiesen, daß aus der Einstein-Smoluchowskischen Gleichung die Konstante N, welche von besonderer Wichtigkeit für die verschiedensten Gebiete der Physik und physikalischen Chemie ist, m. a. W.

die Zahl der Teilchen eines Grammoleküls auf sehr verschiedene Weise berechnet werden kann. Die auf diese Weise erhaltenen Resultate stimmen in überraschendster Weise überein mit den aus ganz anderen Erscheinungen abgeleiteten Werten. Ja es scheint, als ob mit Hilfe dieser Vorgänge an submolekulardispersen Systemen die genauesten zur Zeit erhaltbaren Bestimmungen dieser fundamentalen Größe angestellt werden können. Da es sich hier um eine Glanzleistung der wissenschaftlich angewandten allgemeineren Kolloidchemie, d. h. der Lehre von den dispersen Systemen handelt, so sei die folgende Tabelle nach Perrin (l. c. 1910) in extenso wiedergegeben.

Tab. 38.

Bestimmung der Teilchenzahl in einem Grammolekül (Avogadrosche Konstante N) auf Grund verschiedener Phänomene (nach J. Perrin).

	Studierte Phänomene.		N. 10^{-22}
Viskosität der Gase	Mittels des Volumens im flüssigen Zustand	$>$	45
	Aus der dielektrischen Kraft des Gases . .	$<$	200
	Nach dem Gesetz von van der Waals . .		60
Brownsche Bewegung	aus d. Verteilung einer gleichförmigen Suspension		**70,5**
	aus der mittleren Verschiebung einer gegeb Zeit		**71,5**
	aus der mittleren Rotation in einer gegeb. Zeit		**65**
Diffusion der gelösten Körper			40—90
Beweglichkeit der Ionen in Wasser			60—150
Glanz des Himmelblaus			30—150
Direkte Messung der atomaren Ladung	Auf den Ionen kondensierte Tröpfchen		60—90
	Auf fein. Staubteilchen angelagerte Ionen		**64**
Aussendung von α Körperchen	Gesamte ausgestrahlte Ladung . . .		62
	Zeitkonstante des Radiums		**70,5**
	Durch das Radium produziertes Helium		**71**
Energie des infraroten Spektrums			60—80*

* Bezüglich Einzelheiten der anderen Erscheinungen muß auf die zit. Arbeit von Perrin (1910) verwiesen werden.

Man muß angesichts dieser glänzenden Erfolge voll der höchsten Bewunderung für die Leistungsfähigkeit der Vorstellungen sein, welche zu der Einstein-Smoluchowskischen Gleichung geführt haben, und dies umsomehr, wenn man berücksichtigt, wie viele z. Z. noch völlig hypothetische Bindeglieder zum Aufbau derselben benötigt worden sind. Nichts kann

vielleicht, man möchte fast sagen, die Tollkühnheit dieser Gedankengänge besser betonen, als ein Ausspruch desselben Perrin, dem die Wissenschaft neben The Svedberg die glänzendsten Erfolge auf diesem Gebiete verdankt, ein Ausspruch über das Theorem der sog. gleichen Verteilung der Energie, welches den Hauptkern aller molekularkinetischen Ableitungen, also insbesondere auch der der Einstein-Smoluchowskischen Gleichung bildet: „Im übrigen soll hier das Wort Theorem zu keiner Täuschung Anlaß geben, denn es wimmelt darin von Hypothesen, wie fast in jeder Theorie der mathematischen Physik.“ Vielleicht ist es richtiger, die Ansicht zu vertreten, daß nur ein Teil der kinetischen Vorstellungen von der künftigen Forschung beibehalten und übernommen werden wird in eine allgemeinere, aber voraussetzungslosere Theorie dieser Erscheinungen. Tatsächlich lassen sich ja auch auf nicht molekularkinetischem Wege einzelne Gesetzmäßigkeiten der Brownschen Bewegung ableiten, wie z. B. die umgekehrte Proportionalität von Geschwindigkeit und innerer Reibung aus dem Stokesschen Gesetz.[1] Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß diese rein induktive Methodik einmal zu denselben Gesetzen gelangt, ja bei prinzipieller Betrachtung der Methodik naturwissenschaftlicher Forschung erscheint diese Hoffnung als eine notwendige Forderung; über die Geschwindigkeit ihrer Erfüllung kann man allerdings verschiedener Meinung sein.

14. Bestimmung des „Molekulargewichtes“ disperser Teilchen aus der Brownschen Bewegung.

Aus der Formel von Einstein-Smoluchowski läßt sich, da N berechnet werden kann, auch das sog. „Molekulargewicht“ der dispersen Teilchen feststellen. Eben-

[1]) Auch der oben (S. 250) theoretisch postulierte Einfluß elektrischer Energie auf die Brownsche Bewegung ist nicht auf molekularkinetischem Wege abzuleiten, sondern kommt als induktiver Schluß hinzu. Formal erscheint er übrigens in der Einstein-Smoluchowskischen Gleichung als ein der Viskosität analoger Faktor, da die Geschwindigkeit in erster Annäherung umgekehrt proportional der Intensität des induzierten Kraftfeldes sein wird. Allerdings wird vermutlich die Proportionalitätskonstante entsprechend den Versuchen von The Svedberg und J. Perrin in manchen Fällen einen außerordentlich kleinen Wert haben.

falls kann dies aus der logarithmischen Verteilungsgleichung für die Konzentration in verschiedener Schichthöhe geschehen. Derartige Rechnungen sind von J. Perrin[1]) ausgeführt worden und haben z. B. für die von ihm benutzten Gummigutteilchen Werte von zirka 30000000000 ergeben. Nun muß aber immer wieder betont werden, daß diese Zahlen nicht mit den Molekulargewichten molekulardisperser Phasen verglichen werden können, darum, weil in den ersteren der Durchmesser der Teilchen resp. ihr Volum in Frage kommt, und weil die „Molekulargewichte" stetig umso kleiner werden, je kleiner die Teilchengröße ist. Im Gegensatz hierzu enthält der normale Begriff des Molekulargewichts nicht die Teilchengröße als Variable, ist mit anderen Worten keine stetige Funktion des Dispersitätsgrades, sondern stellt denjenigen einzelnen Zahlenwert dar, der bei maximaler Dispersion der Teilchen zu beobachten ist. Dies ist offenbar ein fundamentaler Unterschied zwischen den „Molekulargewichten" der verschiedenen dispersen Systeme.

§ 28. Diffusion kolloider Systeme.

1. Allgemeines. Schichtet man auf ein molekulardisperses System vorsichtig das reine Dispersionsmittel, so findet eine Wanderung der molekulardispersen Phase in das reine Dispersionsmittel statt, so lange, bis eine gleichmäßige räumliche Verteilung beider Phasen eingetreten ist. Man nennt diese Erscheinung bekanntlich Diffusion. Sucht man sich über den Mechanismus dieser Erscheinung klar zu werden, so ist naturgemäß zunächst an die Rolle der Brownschen Bewegung zu denken. Es ist zweifellos, daß bei den unregelmäßigen, besonders aber bei den fortschreitenden Bewegungen kleinerer Teilchen, wie sie nach R. Zsigmondy z. B. kolloide Teilchen zeigen, eine zufällige Wanderung der Teilchen auch in das reine Dispersionsmittel hinein stattfinden kann. Offenbar genügt aber das Vorhandensein dieser zufälligen Bewegungen nicht, um den ganzen Vorgang der Diffusion, dessen strenge Gesetzmäßigkeit von A. Fick (1855) gezeigt wurde, unserem Verständnis näher zu bringen. Damit die Brownschen Bewegungen zu Diffusionserscheinungen führen, ist es vielmehr notwendig, daß

[1]) J. Perrin, Compt. rend. 147, 475 (1908).

sie wenigstens durchschnittlich eine bestimmte Richtung erhalten, nämlich eine Richtung zum reinen Dispersionsmittel resp. zu den „verdünnteren" Stellen des zusammenhängenden Systems.

In der Tat läßt sich nun das Eintreten derartiger „Richtungsbewegungen" bei der Diffusion bis zur Erreichung einer gleichmäßigen Verteilung der dispersen Phase im ganzen System auf Grund der Beziehungen zwischen Bewegungsgröße und Konzentration disperser Teilchen voraussehen. Wie oben (siehe S. 245) angegeben wurde, fand R. Zsigmondy, daß die Bewegung in verdünnteren Systemen geringer ist als in konzentrierteren. Infolge dieser Abhängigkeit wird in einem System, das z. B. aus einer kolloiden Lösung und einer Schicht des reinen, unmittelbar mit der Lösung zusammenhängenden Dispersionsmittels besteht, kein Gleichgewicht in bezug auf die durchschnittliche Geschwindigkeit der Teilchen vorhanden sein. Die Teilchen werden sich an Stellen größerer Konzentration schneller, an solchen geringerer Konzentration langsamer bewegen, und in entsprechender Weise werden die Energiequellen der Brownschen Bewegung, welcher Natur sie auch sein mögen, zu Beginn einer Diffusionserscheinung an verschiedenen Stellen des Systems ungleiche Werte haben müssen. Nun kann aber in einem stetigen abgeschlossenen Gebilde nach den allgemeinsten Gesetzen der Energetik[1]) Gleichgewicht nur dann vorhanden sein, wenn die Intensitäten der in dem Gebilde vorhandenen Energien überall gleiche Werte besitzen. (Man denke z. B. an die elektrostatische Ladung einer Metallkugel usw.) Ist dies wie z. B. in einem „Diffusionsfelde" nicht der Fall, so ist das System nicht stabil, und es müssen Vorgänge auftreten, die durch ihre Richtung nach Stellen geringerer Intensität ausgezeichnet sind, und die zu einer Nivellierung der Intensitäten innerhalb des ganzen Systems führen. (Bei lokalisierter Ladung einer Metallkugel würde dementsprechend ein Strom an sämtlichen anderen Punkten der Oberfläche entstehen usw.) In dem hier betrachteten Falle müssen Richtungsbewegungen der dispersen Teilchen an die Stellen geringerer Konzentration hin entstehen, damit ihre Durchschnittsgeschwindigkeiten an allen Stellen des Systems gleich groß

[1]) Wilh. Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chem. II, 2, 35ff. (1903).

werden. Der absolute durchschnittliche Wert der Bewegungsgrößen muß dabei natürlich immer kleiner werden und am kleinsten zu Ende des Diffusionsvorganges sein. Dem entspricht auch die allgemeine Tatsache bei Molekulardispersoiden, daß im allgemeinen die Diffusionskoeffizienten, d. h. die pro Tag in Zentimetern zurückgelegten Strecken, bei höheren Konzentrationen der diffundierenden Lösungen größer sind als bei verdünnten Lösungen[1]). Entsprechende Einflüsse der Konzentration auf die Diffusion kolloider Lösungen sind anscheinend noch nicht festgestellt worden. Die experimentellen Schwierigkeiten, welche einer derartigen Bestimmung entgegenstehen, werden auf Grund der folgenden Abschnitte verständlich sein.

Derartige Diffusionsversuche haben für die Kolloidchemie ein ganz besonderes Interesse darum, weil ihre Resultate zu denjenigen Versuchen führten, welche man als die Kolloidchemie begründend anzusehen hat (Th. Graham, 1850—1862; s. w. u.).

2. Die experimentelle Bestimmung der Diffusion bei Kolloiden.

Die gewöhnliche von Th. Graham[2]) zuerst angegebene Methode zur experimentellen Bestimmung von Diffusionskoeffizienten besteht darin, daß man eine weithalsige Flasche mit der zu untersuchenden Lösung füllt, diese in ein zweites, größeres Gefäß stellt, und dann das letztere mit möglichster Vorsicht[3]) mit dem reinen Dispersionsmittel einige cm über den Spiegel des Innengefäßes füllt. Beistehende Figur 44 ist die genaue Kopie der entsprechenden Abbildung aus Grahams Originalarbeit. Man bestimmt sodann die Menge des aus dem Innengefäß übergetretenen gelösten Stoffes nach bekannter

[1]) Nur bei gewissen komplizierteren Diffusionserscheinungen von Iondispersoiden z. B. bei der Diffusion von Chlorwasserstoffsäure liegen die Verhältnisse wegen gleichzeitiger elektrochemischer Vorgänge verwickelter; siehe Wilh. Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem. 2. Aufl. 1, 686 (1903).

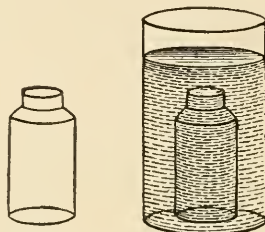
[2]) Th. Graham, Philos. Trans. 1850, 1—46, 805—836; 1851, 483—494 usw.; Liebigs Ann. 77, 56, 129 (1851); 121, 5, 29 (1862).

[3]) Graham benutzte, um eine Vermischung der beiden Flüssigkeiten beim Auffüllen möglichst zu vermeiden, bei den kritischen Augenblicken ein zugespitztes Schwämmchen, aus dem er allmählich die Flüssigkeit ausdrückte.

Zeit, und hat in dem Verhältnis der übergetretenen Menge zur Zeit (bei konstanter Diffusionsoberfläche, Temperatur usw.) ein Maß für die Diffusionsgeschwindigkeit. Bez. neuerer methodischer Weiterbildungen dieser Grahamschen Versuchsanordnung siehe die Lehrbücher der Physik und physikalischen Chemie.[1]) Daselbst ist auch Näheres über die Berechnungsweise von absoluten Diffusionskoeffizienten aus den Versuchsdaten einzusehen.

Der Nachteil dieser Versuchsanordnung besteht in der großen Schwierigkeit, die beiden Flüssigkeiten ohne Störung des Flüssigkeitsspiegels miteinander in Berührung zu bringen, und weiterhin darin, daß schon sehr kleine Temperaturdifferenzen, Erschütterungen usw. genügen, um eine solche Un-

Fig. 44.

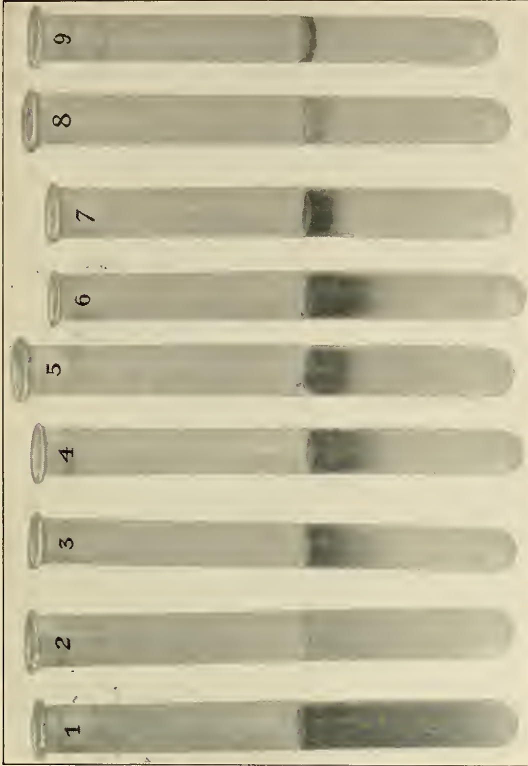


Anordnung zur Diffusionsuntersuchung nach Th. Graham. (Kopie).

regelmäßigkeit hervorzubringen. Bereits Th. Graham kannte nun ein Hilfsmittel zur weitgehenden Beseitigung dieses Übelstandes. Er fand nämlich, daß die Diffusionsgeschwindigkeit nicht merklich beeinflußt wurde, falls man den Vorgang statt in reinem Wasser in einer nicht zu hochprozentigen Gallerte von Agar, Gelatine, Stärkekleister usw. vor sich gehen ließ. Füllte er z. B. eine mit 10% Kochsalz versetzte 2%ige Agarlösung in die Diffusionszelle, eine reine Agarlösung desselben Gehaltes in das Außengefäß und ließ erstarren, so enthielt die letztere nach 15—16 Tagen (unter den gewählten Versuchsbedingungen) 9.992 g diffundiertes Salz, während bei normaler Diffusion in reinem Wasser nach 14 Tagen eine Menge von 9.999 gefunden

[1]) Siehe z. B. Wilh. Ostwald, Grundr. d. allg. Chem. 4. Aufl. Leipzig 1909, S. 194; Wilh. Ostwald-Luther-Drucker, Hand- und Hilfsbuch. 3. Aufl.

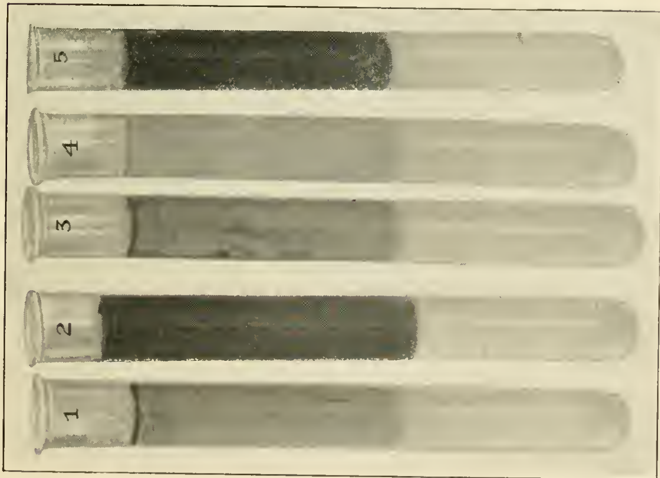
Fig. 46.



Diffusionsversuche in 2 % Agargallerte nach ca. 3 Tagen.

1. Pikrinsäure.
2. Kobaltnitrat.
3. Eosin 0.1 %.
4. Ponzeau R. R. R. 0.1 %.
5. Neufuchsin O. 0.1 %.
6. Vesuvin 0.1 %.
7. Safranin G. 0.1 %.
8. Benzopurpurin 0.1 %.
9. Kongorot 0.1 %.

Fig. 45.



Diffusionsversuche von Kolloiden in 2 % Agargallerte nach 1 Woche.

1. Goldhydrosol.
2. Silbersol Credé.
3. Antimonsulfidsol.
4. Arsentrisulfidsol.
5. Eisenhydroxydsol.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN

wurde; alle übrigen Versuchsbedingungen einschließlich der Temperatur (10°) waren dabei konstant. Diese Versuche sind in der Folge häufig bestätigt worden. So fand z. B. F. Voigtländer[1]) bei der Diffusion von 0.72% Schwefelsäure in Agargallerten verschiedener Konzentration für den Diffusionsweg nach einstündiger Diffusion die Zahlen

Agargallerte	1 %	= 8.5 mm
„	2 „	= 7.8 „
„	4 „	= 7.0 „

für die diffundierte Menge

Agargallerte	1 %	= 1.08 mg SO_3
„	2 „	= 1.10 „ „
„	4 „	= 1.09 „ „

Die entsprechenden absoluten Werte für den Diffusionskoeffizienten $\left(\frac{\text{diffundierte Menge in gr}}{\text{Tage}}\right)$ sind für NaCl

Agargallerte	1 %	= 1.04
„	2 „	= 1.03
„	3 „	= 1.03

Zu analogen Resultaten kamen G. Hüfner[2]) u. A. Wie nochmals betont sei, gilt diese Unabhängigkeit der Diffusion von der Gegenwart von Gallerten nur bei niedrigen Konzentrationen. Bei höheren treten deutliche Verlangsamungen ein (siehe z. B. schon H. de Vries[3]), sowie Teil III, Die mechanischen Eigenschaften der Gallerten). Selbstverständlich sind auch die Fälle nicht einwandfrei, in denen deutliche chemische oder kolloidchemische Reaktionen, z. B. Fällungen zwischen Gallerte und diffundierendem Stoffe stattfinden.

Eine besonders handliche und demonstrative Anordnung ist die bereits in der „Praktischen Einführung" beschriebene, bei der man mit der Gallerte Reagensröhren zur Hälfte füllt, und die diffundierende Lösung überschichtet. Auf Tafel I und Tafel V sind derartige Versuchsanordnungen abgebildet worden.

Schließlich lassen sich auch die Störungen der Diffusionsfläche dadurch vermeiden, daß man das innere Gefäß ent-

[1]) F. Voigtländer, Z. f. physik. Chem. 3, 329 (1889).
[2]) G. Hüfner, Z. f. physik. Chem. 27, 227 (1898).
[3]) H. de Vries, Fitticas Jahresber. d. Chem. 1, 144 (1884).

weder mit einer Platte oder Membran verschließt, durch welche die betreffenden Stoffe frei hindurch diffundieren können (Hydrophanplatte: G. Hüfner, l. c.; Filtrierpapier: S. Exner, s. w. u.; Pergamentpapier: The Svedberg, s. w. u. usw.), oder indem man die diffundierende Flüssigkeit direkt in eine Zelle aus derartigen Stoffen füllt. Allerdings muß man sicher sein, daß die gewählte Membran völlig durchlässig für den diffundierenden Stoff ist, und weiterhin keine Nebenwirkungen (Adsorption usw.) auf ihn ausübt (siehe hierzu § 29, Dialyse).

3. Experimentelles über die Diffusion kolloider Systeme.

Aus der geschilderten Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Brownschen Bewegung von der Teilchengröße geht hervor, daß die Diffusionsgeschwindigkeiten kolloider Phasen beträchtlich hinter denen der Molekular- und Iondispersoide zurückstehen werden. Dies zeigt sehr deutlich die Zusammenstellung in Tab. 39; weitere Angaben über Diffusionsgeschwindigkeiten folgen unten.

Wie ersichtlich sind die Diffusionskoeffizienten typischer Kolloide durchschnittlich 10mal so klein als der des langsam diffundierenden Rohrzuckers und fast 100mal so klein als die der schnell diffundierenden Elektrolyte, speziell der Säuren (und übrigens auch der Alkalien). Eine Mittelstellung nimmt das für Kolloide ungewöhnlich schnell diffundierende hochdisperse Goldsol von The Svedberg ein. Es sei schon hier bemerkt, daß die Teilchen des letzteren einen Durchmesser von ca. 1 $\mu\mu$ hatten, daß mit anderen Worten dies System gerade auf der Grenze zwischen molekulardispersen und kolloiden Systemen steht.

Eine qualitative Übersicht über die Diffusionsgeschwindigkeit verschiedener Dispersoide geben die Photographien auf Tafel V. Es handelt sich hier um ca. 3 tägige Diffusionsversuche in ca. 1.5% Agargallerte bei ca. 20°, und zwar ist aus den Röhren in Fig. 46 größerer Deutlichkeit halber die überstehende, diffundierende Flüssigkeit abgegossen worden. Links in Fig. 45 befinden sich typische Kolloide, rechts typische Molekulardispersoide. Die Röhren sind nach der Größe des Diffusionsweges von links nach rechts geordnet[1]). Nr. 1, 2 und 3 (Pikrin-

[1]) Diese allmähliche Abstufung kommt auf der Tafel nicht deutlich zum Ausdruck, da die verschiedenen meist 0.1%igen Lösungen verschieden (und verschieden intensiv) gefärbt waren, was die photographische Platte nicht deutlich hervortreten läßt.

Tab. 39.

Diffusionskoeffizienten von Dispersoiden.

Molekular- und Iondispersoide Spezif. Oberfl. > 6×10^7			Kolloide Spezif. Oberfl. ca. $6 \times 10^7 - 6 \times 10^5$		
Salpetersäure (Voigtländer)	2,10	(20°)	Clupeinsulfat (Herzog[3])	0,074	(18°)
Natriumchlorid (Voigtländer)	1,04	(20°)	Pepsin (Herzog)	0,070	(18°)
Magnesiumchlorid (Voigtländer)	0,77	(20°)	Lab (Herzog)	0,066	(18°)
Kupfersulfat (Landolt-Börnstein)	0,47	(17°)	Ovalbumin (Herzog)	0,059	(18°)
			Albumin (Graham-Stefan)	0,063	(13°)
			Karamel (Graham-Stefan)	0,047	(10°)
Harnstoff (Scheffer[1])	0,81	(7,5°)	Ovomukoid (Herzog)	0,044	(18°)
Rohrzucker (Graham-Stefan[2])	0,31	(9°)	Emulsin (Herzog)	0,036	(18°)
Mannit (Scheffer)	0,38	(10°)	Invertin (Herzog)	0,033	(18°)
			Diphtherie-Toxin (Arrhenius und Madsen[4])	0,014	(12°)
Goldhydrosol (The Svedberg[5])	0,27	(11,7°)	Diphtherie-Antitoxin (Arrhenius und Madsen)	0,0015	(12°)
			Tetanolysin (Arrhenius u. Madsen	0,037	(12°)
			Antitetanolysin (Arrhenius u. Madsen)	0,0021	(12°)

säure, Kobaltnitrat, Eosin) sind fast vollständig bis zum Grunde der Agarsäule gewandert, Benzopurpurin und Kongorot haben sich fast gar nicht bewegt. Die dazwischen befindlichen Farbstofflösungen zeigen die verschiedensten dazwischenliegenden

[1]) G. Scheffer, Z. f. physik. Chem. 2, 390 (1888).

[2]) Graham-Stefan, Sitz.-Ber. Ak. Wien 77, II, 161 (1879).

[3]) R. O. Herzog (und H. Kasarnowski), Koll.-Zeitschr. 2, 1 (1907); 3, 83 (1908); Bioch. Zeitschr. 11, 172 (1908).

[4]) S. Arrhenius und Th. Madsen, Immunochemie (Leipzig 1907), S. 16.

[5]) The Svedberg, Z. f. physik. Chem. 67, 107 (1909).

Grade der Diffusionsfähigkeit[1]). Figur 45 zeigt weitere entsprechende Diffusionsversuche (nach ca. 8 Tagen) mit typischen Kolloiden: Goldhydrosol, Silbersol (Arg. Credé), Antimonsulfidsol, Arsensulfidsol und Eisenhydroxydsol. Besonders sei auf die verschiedene Schärfe der Grenzschicht zwischen der diffundierenden Flüssigkeit und der Gallerte hingewiesen. Bei typischen Kolloiden ist dieselbe, verglichen mit Molekulardispersoiden und Systemen dazwischenliegenden Dispersitätsgrades, außerordentlich scharf.

4. Einfluß des Dispersitätsgrades auf die Diffusionsgeschwindigkeit.

Schon aus Tab. 39 geht mit großer Deutlichkeit hervor, daß das Diffusionsvermögen einer dispersen Phase wesentlich von ihrem Dispersitätsgrad abhängt. So wandern von molekulardispersen Lösungen die ionisierten oder Elektrolyte bei weitem am schnellsten, es folgen dann Stoffe mit größerem Molekulargewicht oder vielleicht richtiger: größerer Atomzahl und schließlich Kolloide. Diese offenkundige Abhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit von der Teilchengröße ist offenbar von höchstem Interesse für die allgemeine Lehre von den dispersen Systemen. Besonders wichtig ist in diesem Zusammenhang die Möglichkeit, ein und denselben chemischen Stoff in verschiedene Dispersionszustände zu versetzen, an denen auch ein entsprechend verschieden großes Diffusionsvermögen zu beobachten war. So zeigten bereits S. E. Linder und H. Picton[2]), daß man folgende 4 Arsentrisulfidsysteme in Wasser herstellen kann:

α-As_2S_3; mikroskopisch auflösbar, nicht diffundierend (grobe Suspension),

β-As_2S_3; mikroskopisch undifferenzierbar, nicht diffundierend,

γ-As_2S_3; diffundierend, aber nicht durch Tonzellen filtrierbar,

δ-As_2S_3; diffundierend und filtrierbar.

Nachdem Wo. Ostwald zu wiederholten Malen auf das große Interesse hingewiesen hat[3]), das eine systematische und

[1]) Angaben spez. über die verschiedene Diffusionsfähigkeit von Farbstoffen finden sich bei L. Vignon, Compt. rend. 150, 690 (1910).

[2]) S. E. Linder und H. Picton, Trans. Chem. Soc. Cond. 61, 114, 137, 148 (1892); 67, 63 (1895); 71, 568 (1897); 87, 1906 (1905).

[3]) Siehe z. B. Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 1, 298ff. (1907).

quantitative Untersuchung der Abhängigkeit dieser wie analoger Eigenschaften von dem Dispersitätsgrad in theoretischer Hinsicht haben würde, hat in neuerer Zeit The Svedberg[1]) in Fortsetzung seiner Studien über die experimentelle Verifikation der Einstein-Smoluchowskischen Formel (siehe den vorhergehenden Paragraphen) dieses Problem quantitativ mit schönem Erfolge angefaßt. Er arbeitete mit Goldhydrosolen und bestimmte ihre Diffusionsgeschwindigkeit, indem er die Goldsole in Pergamentschläuche füllte, durch welche nach seinen Angaben bei den gewählten Teilchengrößen eine freie Diffusion möglich war. Seine Resultate sind in folgender Tabelle wiedergegeben:

Tab. 40.

Abhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit von der Teilchengröße von Goldsolen nach The Svedberg.

Teilchengröße in $\mu\mu$	Konzentration d. Innenflüssigkeit in Normalität	Konzentration d. Außenflüssigkeit in Normalität	Verhältnis der beiden Konzentrationen
1—4	$1.5 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-6}$	100
20—30	$1.5 \cdot 10^{-4}$	$1.3 \cdot 10^{-7}$	1200

Der Gehalt an Gold wurde mit einer kolorimetrischen Methode bestimmt. Die reziproken Werte der Konzentrationsverhältnisse sind nun Maßzahlen für die Diffusionsgeschwindigkeit, d. h. D_1 ist gleich $k_1 \cdot {}^1/_{100}$, wobei D der Diffusionskoeffizient und k_1 eine Proportionalitätskonstante ist, und dementsprechend $D_2 = k_2 \cdot {}^1/_{1200}$. Vergleicht man nun das Verhältnis dieser beiden Diffusionskoeffizienten mit den Teilchengrößen, wobei letztere durchschnittlich gleich 2.5 und 25 μ angenommen werden können, so zeigt sich, da $\frac{2 \cdot 5}{25} \sim \frac{100}{1200}$ ist, daß die Diffusionsgeschwindigkeit in erster Annäherung einfach umgekehrt proportional der Teilchengröße ist, resp.

$$D \cdot r = \text{konst.}$$

Es handelt sich allerdings hier nur um zwei Dispersitätswerte, und eine eingehendere Untersuchung eines größeren Dispersitätsgebietes wäre offensichtlich von größtem Interesse.

Schließlich sei darauf hingewiesen, daß nach den Ver-

[1]) The Svedberg, Z. f. physik. Chem. 67, 105 (1909).

suchen von S. Exner[1]) auch gröbere Suspensionen wie z. B. Tonschlamm eine deutliche, wenn auch langsame Diffusion zeigen. Ob aber in der Tat reine gröbere Dispersionen, insbesondere solche, deren Teilchengröße über ca 5 μ beträgt, d. h. Suspensionen, welche keine experimentell feststellbare Brownsche Bewegung mehr zeigen, echter Diffusion fähig sind, erscheint zweifelhaft (siehe weiter unten S. 272).

5. Theorie der Diffusion von Kolloiden.

Auf die engen Beziehungen zwischen Brownscher Bewegung und Diffusion ist bereits zu Anfang dieses Paragraphen hingewiesen worden. Es erscheint daher natürlich, daß die molekularkinetischen Erwägungen von A. Einstein und M. von Smoluchowski, die sich für die mathematische Darstellung jenes Gebietes so erfolgreich erwiesen haben, auch für die Diffusionsvorgänge zu analogen Konsequenzen führen. So sei z. B. darauf hingewiesen, daß die umgekehrte Proportionalität zwischen Teilchengröße und Diffusionsgeschwindigkeit eine Folgerung der bereits oben besprochenen, auf molekularkinetischem Wege abgeleiteten Gleichungen von A. Einstein und M. von Smoluchowski[2]) ist. Diese fanden für den Diffusionskoeffizienten die Gleichung:

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r}.$$

Hierin haben die Zeichen die bereits auf S. 256 angegebene Bedeutung; r ist der Radius der Teilchen. Setzt man Dispersionsmittel, Temperatur, innere Reibung usw. konstant, so verhalten sich die Diffusionskoeffizienten zweier disperser Phasen gemäß dieser Formel

$$\frac{D_1}{D_2} = \frac{r_2}{r_1},$$

d. h. entsprechend den Svedbergschen Resultaten.

Diese Beziehung hat eine bemerkenswerte Verwandtschaft mit der Gleichung, welche die Diffusion von Molekulardispersoiden mit ihrem Molekulargewicht verknüpft. Von S. Exner ist für Gase, von L. W. Öholm[3]) für (theoretisch)

[1]) S. Exner, Sitz. Ak. Wiss. Wien 56, 116 (1867).

[2]) Bei von Smoluchowski kommt auf die rechte Seite noch der Zahlenfaktor 2.03.

[3]) L. L. Öholm, Z. f. physik. Chem. 70, 378 (1910); daselbst die ältere Literatur.

unendlich verdünnte Lösungen von Nichtelektrolyten die Beziehung gefunden worden:

$$D \cdot \sqrt{m} = \text{konst.},$$

wobei m das Molekulargewicht ist. Setzt man nun die Quadratwurzel aus dem Molekulargewicht gleich dem Radius der Teilchen, so geht diese Gleichung über in die für die Diffusion des Goldsols gefundene.

Auf Grund dieser Gesetze von Exner-Öholm und Einstein-Smoluchowski lassen sich umgekehrt sowohl Teilchengrößen als auch Molekulargewichte berechnen. In der Tat fand R. O. Herzog (l. c.) eine ungefähre Übereinstimmung z. B. der auf diese Weise bestimmten „Molekulargewichte" von Ovalbumin, Hämoglobin usw. mit den auf andere Weise gewonnenen Zahlen. Für die von Sv. Arrhenius und Th. Madsen (l. c.) auf gleicher Grundlage gewonnenen Zahlen für Toxine usw. lassen sich analoge Kontrollmessungen nicht angeben. Offenbar gelten für die Angemessenheit dieser Rechnungen dieselben Einwände, wie sie oben (siehe S. 175) gegen die Molekulargewichtsbestimmung kolloider Systeme auf Grund der Gefrierpunkts-, Siedepunkts- und Dampfdruckmessungen erhoben worden sind.

Einwandfreier erscheinen die Bestimmungen der Teilchengrößen auf Grund der Formel von Einstein-Smoluchowski, wie sie ebenfalls von R. O. Herzog sowie von The Svedberg (l. c.) ausgeführt worden sind. Eine solche Berechnung ergab Herzog z. B. für Ovalbumin die Teilchengröße 2.86 μμ. Dieser Wert entspricht offenbar den höheren Dispersitätswerten innerhalb kolloider Systeme (siehe Seite 36). Indessen stimmt letzteres wieder sehr gut überein mit den allgemeinen Kolloideigenschaften der Eiweißstoffe, die in vieler Hinsicht (z. B. auch ultramikroskopisch, siehe Kap. 7) bereits molekulardispersen Systemen ähneln. Svedberg berechnete rückwärts die Teilchengrößen derselben hochdispersen Goldlösung, die nach den Angaben von R. Zsigmondy einen Teilchendurchmesser von zirka 1—4 μμ hat. Nach Einsteins Formel erhielt er 0.94 μμ, nach der von Smoluchowski den etwas größeren Wert 2.16 μμ, offenbar eine sehr gute Übereinstimmung. Es sei kurz darauf hingewiesen, daß die mittels der genannten Formel berechneten Durchmesser molekularer

Systeme ebenfalls gut übereinstimmten mit den auf andere Weise ausgerechneten Werten.

6. Einfluß von Zusätzen auf die Diffusion von Kolloiden. — Anomale Diffusion bei Kolloiden.

Der Einfluß von Gemischen verschiedener disperser Stoffe auf ihre Diffusionsfähigkeit ist bereits bei Molekulardispersoiden so kompliziert, daß sich selbst hier allgemeinere Gesetze bisher nicht haben aufstellen lassen[1]). Man kann erwarten, daß die Verhältnisse bei Gemischen verschieden disperser Phasen wie z. B. von Kolloiden und Molekulardispersoiden noch komplizierter werden. Die wichtigsten der bei kolloiden Systemen aufgefundenen hierhergehörigen Erscheinungen sind folgende.

Bei der Wirkung von Elektrolyten auf die Diffusionsgeschwindigkeit von Kolloiden sind zwei Fälle zu unterscheiden: Entweder kann der Elektrolyt bereits zu dem diffundierenden Stoff zugesetzt werden, oder aber man untersucht die Diffusion des reinen Kolloids gegen eine Elektrolytlösung. In beiden Fällen kann man prinzipiell verschiedene Resultate erwarten, je nachdem der zugesetzte Elektrolyt den Dispersitätsgrad des Kolloids unverändert läßt (ein Fall, der kaum eintreten wird), ihn herabsetzt oder ihn erhöht. Beide Hauptfälle finden sich in der Literatur beschrieben. Den Verringerungen des Dispersitätsgrades entsprechen die auffälligsten und bekanntesten Elektrolytwirkungen (Aggregation, Koagulation), den entgegengesetzen Einflüssen die Erscheinungen der sog. Peptisation (Näheres über diese Elektrolytwirkungen siehe Teil III).

Derartige diffusionshindernde Einflüsse von Elektrolyten beobachtete z. B. E. von Regéczy[2]) bei Eiweißlösungen, denen er NaCl zusetzte. So fand er in einem Versuch mit Pergamentpapier bei Diffusion der reinen Eiweißlösung gegen Wasser nach 12 Stunden deutliche Albuminreaktion in der Außenflüssigkeit, während bei Eiweiß, das vorher mit etwas festem NaCl versetzt worden war, nicht die Spur hindurchgegangen war. Einen entsprechenden Fall bei der Diffusion eines anorganischen Kolloids, des Arsentrisulfidsols, fanden S. E. Linder und H. Picton (l. c. 1905). Diese Forscher ließen ein hoch-

---

[1]) Siehe z. B. Wilh. Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem. 2. Aufl. Leipzig 1903, S. 674ff.

[2]) E. von Regéczy, Pflügers Arch. 34, 431 (1884).

disperses Arsentrisulfidsol diffundieren einerseits gegen Wasser, andrerseits gegen eine sehr verdünnte NH_4Cl-Lösung, die noch keine sichtbare Koagulation bewirkte. Die Resultate enthält folgende Tabelle

Tab. 41.

Diffusion von As_2S_3-Sol gegen reines Wasser und gegen NH_4Cl-Lösung (nach S. E. Linder und H. Picton).

Zeit	Diffundierte Mengen in Prozenten der Innenflüssigkeit gegen reines Wasser	gegen NH_4Cl.
24 Stunden	10%	1%
48 „	14	—
72 „	—	3%
96 „	23	—

Analoge Resultate gab ein Antimonsulfidsol gegen eine Lösung von Brechweinstein.

Für den zweiten Fall, die diffusionsfördernde Wirkung zunächst eines Zusatzes von Elektrolyten gibt bereits Th. Graham (l. c.) ein Beispiel. Er fand, daß Eieralbumin, welches in natürlichem Zustande schwach alkalisch ist und sehr langsam diffundiert, schneller zur Diffusion gebracht werden konnte, wenn die Lösung vorsichtig mit Essigsäure neutralisiert wurde. So waren in zwei völlig gleichartigen Versuchen von nativem (alkalischen) Eiweiß nach einer Woche 0.63 g ausdiffundiert, während von der neutralisierten Lösung 0.94, also zirka 30% mehr übergegangen waren. Daß es sich hier wesentlich um einen dispersitätsvergrößernden Einfluß der Neutralisation handelt, geht aus der oben (S. 214) besprochenen Beobachtung von Wo. Pauli usw. hervor, gemäß welcher neutrale Eiweißteilchen dem Wasser eine besonders geringe Erhöhung der inneren Reibung erteilen, da sie weniger hydratisiert, also auch weniger umfangreich sind als ionisierte Eiweißteilchen. Ähnliche Beobachtungen an dem suspensoiden Arsentrisulfid machte H. Picton (l. c. 1892, S. 140). Er fand, daß dieses, gemengt von seiner Herstellung her mit Brechweinstein, sehr deutlich diffundierte, obschon er gerade noch mit den höchsten mikroskopischen (nicht ultramikroskopischen) Vergrößerungen die einzelnen Teilchen unterscheiden konnte. Ob hier eine dispersitätserhöhende Wirkung der Elektrolyte vorliegt, erscheint zweifelhaft, obschon derartige Wirkungen auch auf suspensoide

Phasen unbestreitbar beobachtet worden sind (siehe das Kap. über Peptisation in Teil III des Buches). Viel plausibler erscheint es, anzunehmen, daß die rasch diffundierenden Elektrolyte entweder die Teilchen bei ihrer Bewegung mitnehmen (dies ist die von H. Picton selbst vertretene Meinung), oder aber, daß die Bewegungen der Flüssigkeit infolge der Elektrolytdiffusion genügen, um den Flüssigkeitsspiegel zu zerstören und Strömungen herbeizuführen, die zu dem angegebenen Resultat führen.

Dem von Picton beobachteten Fall entsprechen vielleicht auch die interessanten Versuche von W. R. Whitney und J. Blake[1]) über die ganz anomal große Diffusionsgeschwindigkeit von Goldsolen, die durch Reduktion von ätherischem Goldchlorid mittels Einleiten von Azethylengas erhalten worden waren. Konzentrierten die genannten Forscher durch Elektrophorese (siehe Kap 8) das kolloide Gold an dem unteren Ende eines vertikalstehenden Zylinders, und füllten vorsichtig reines Wasser auf, so fand eine ungewöhnlich schnelle, freiwillige Aufwärtsbewegung des Goldes statt, die mit der Konzentration des Goldes zunahm. Die so beobachtete Geschwindigkeit variierte zwischen 0.01 bis 0.24 cm pro Stunde. Bedenkt man, daß nach den oben (S. 265) angegebenen Versuchen von F. Voigtländer die überaus schnell diffundierende Schwefelsäure in 1% Agar pro Stunde nur 0.85 cm zurücklegt, und daß das feinste von The Svedberg untersuchte Goldsol einen Diffusionskoeffizienten von nur 0.27 hatte (gegenüber zirka 2 bei Schwefelsäure), so erscheint es völlig ausgeschlossen, daß hier wirkliche Diffusionsvorgänge einer kolloiden Phase vorliegen. Nun können offenbar auch hier die Diffusionsbewegungen der von der Herstellung im System befindlichen Molekulardispersoide analog wie bei dem oben beschriebenen Versuche von H. Picton die scheinbar hohe Diffusionsgeschwindigkeit vorgetäuscht haben. Aber auch in diesem Falle würden sich reichlich große Diffusionskoeffizienten ergeben. Wahrscheinlicher ist die Erklärung, daß die Goldteilchen von der vorausgehenden elektrischen Behandlung her mit Gasbläschen beladen waren, die durch elektrolytische Zersetzung entstanden sind und den raschen Aufstieg völlig plausibel erscheinen lassen.

[1]) W. R. Whitney und J. Blake, Journ. Amer. Chem. Soc. 26, 1339 (1904).

Offenbar läßt sich die letztere Erklärung durch eine geeignete Versuchsanordnung leicht prüfen. —

Läßt man ein Kolloid gegen eine Elektrolytlösung diffundieren, so sind diffusionsfördernde Einflüsse wiederum bei Eiweißlösungen beobachtet worden. Schon im Jahre 1856 zeigte von Wittich[1]), daß Eiweißlösungen gegen Kochsalz leichter diffundierten als gegen reines Wasser, und zwar um so leichter (innerhalb gewisser Grenzen), je konzentrierter die Salzlösung war. In der Folge ist diese Erscheinung mehrfach z. B. von E. von Regéczy (l. c.), M. Oker-Blom[2]) u. a. untersucht worden. Der Arbeit von Oker-Blom seien folgende Angaben entnommen (Tab. 42).

Tab. 42.
Diffusion von Serumalbumin gegen NaCl
(nach M. Oker-Blom).

Konzentration des NaCl in der Außenflüssigkeit	Nach 24 Stunden übergegangene Eiweißmenge in gr
0	0.053
ca. 0.28%	0.053
0.56	0.052
0.74	0.052
0.93	0.050
0.30	0.052
1.48	0.058
1.86	0 060
2.38	0.079

Man erkennt, wie die diffundierende Eiweißmenge deutlich zunimmt bei höheren NaCl-Konzentrationen, während bei mittleren Konzentrationen (0.56 bis 1.30) ein kleines Minimum vorzuliegen scheint. Daß es sich bei letzterem keineswegs um Versuchsfehler zu handeln braucht, sei hervorgehoben (siehe das Folgende).

Bei Erklärung dieser Erscheinungen[3]) ist zu berücksichtigen, daß Eiweißlösungen sich in manchen Salzlösungen stärker hydratisieren, resp., falls es sich um konzentrierte Kolloide handelt, stärker quellen als in reinem Wasser (näheres siehe im Kap. „Quellung“, Teil III). Man kann annehmen, daß bei

[1]) von Wittich, J. Müllers Arch. f. Physiol. 1856, 286.
[2]) M. Oker-Blom, Skandinav. Arch. f. Physiol. 20, 102 (1904).
[3]) Siehe hierzu Wo. Pauli, Koll.-Zeitschr. 3, 11 (1908).

diesen Vorgängen in ganz analoger Weise Wanderungen der dispersen, losen Eiweißteilchen in das stärker hydratisierende Dispersionsmittel hinein stattfinden werden, wie beim Verlauf der normalen „Quellung“ Flüssigkeitswanderungen in das zusammenhängende Kolloidsystem hinein vor sich gehen. Tatsächlich muß z. B. eine räumlich merkbare Hydratisierung einzelner disperser Teilchen dieselben voneinander entfernen.

Was schließlich die gegenseitige Beeinflussung mehrerer Kolloide untereinander und ihre Wirkungen auf die Diffusionsgeschwindigkeit anbetrifft, so lassen sich darüber z. Z. nur Vermutungen anstellen. Über die z. T. überraschend schnelle Diffusion von Kolloiden in Gallerten, speziell in Gallerten hinein, wird in Teil III (Mechanische Eigenschaften von Gallerten) Näheres mitgeteilt werden.

Der Einfluß der Konzentration eines Kolloids sowie die Wirkung der Temperatur auf ihre Diffusionsfähigkeit scheint bisher noch nicht näher untersucht worden zu sein. Nach den Beobachtungen von Th. Graham (l. c.) würde die Diffusionsgeschwindigkeit von Hühnereiweiß mit der Temperatur ungefähr ebenso schnell zunehmen wie die molekulardisperser Lösungen. Genauere Daten fehlen bisher.

§ 29. Dialyse kolloider Systeme.

1. Allgemeines. Oben wurde bei Besprechung der Methodik der Diffusionsversuche bereits auf die hemmenden Wirkungen hingewiesen, die das Zwischenschalten konzentrierter Gallerten oder von Membranen usw. auf die Vorgänge der freien Diffusion haben kann. Während z. B. durch eine Pergamentpapiermembran gewöhnliche Elektrolyte praktisch gleich schnell hindurchgehen wie bei freier Diffusion, vermag Eiweiß oder Gummi arabicum diese Membran nicht zu durchdringen. Th. Graham, welcher diese Erscheinung zuerst genauer untersuchte, nannte sie Dialyse (1861). Er fand auf Grund ausgedehnter Versuchsreihen, daß alle die Stoffe, die bei freier Diffusion nicht oder nur sehr langsam diffundierten, auch durch Pergamentmembranen zurückgehalten wurden, im Gegensatz zu den schnell diffundierenden, deren Diffusion auch bei der Dialyse nicht merklich verlangsamt erschien. Dieses verschiedene Verhalten „gelöster“ Stoffe gegenüber Pergament-

papier wurde die Grundlage des Kolloidbegriffes: Solche Stoffe, welche nicht dialysierten (hindurchgingen), nannte Graham Kolloide, solche, welche dialysierten, Kristalloide. Letztere Systeme entsprechen den heutigen „Molekulardispersoiden".

Man vermag durch Dialyse augenscheinlich eine Trennung zwischen diesen verschiedenen Klassen disperser Systeme vorzunehmen, und in der Tat betitelte Graham seine grundlegende Arbeit: Liquid diffusion applied to Analysis. Ferner lassen sich bei steter Verwendung derselben Art von Membranen Systeme unbekannten Dispersitätsgrades charakterisieren in dialysierende und nicht dialysierende (siehe die „Praktische Einführung"). Hat man auf irgendeine Weise ausgeschlossen, es mit grob dispersen Systemen zu tun zu haben, so gewährt die Dialyse ein gutes Mittel, um zwischen dem kolloiden und molekulardispersen Zustand zu unterscheiden.

Mit Nachdruck sei darauf hingewiesen, daß nur bei Verwendung ein und derselben Art von Membranen vergleichbare Resultate zu erhalten sind. Denn bekanntlich lassen sich z. B. durch Niederschlagsreaktionen in Tonzellen (Kupfersulfat + Ferrocyankalium, Leim + Gerbsäure usw.) Membranen erzeugen, welche auch für viele Molekulardispersoide undurchlässig sind, und dann zu den Erscheinungen des osmotischen Druckes Anlaß geben (siehe den nächsten Paragraphen).

2. *Methodisches über Dialyse.*

Für die Kolloid-Dialyse werden besonders häufig Pergamentschläuche, sog. Diffusionshülsen aus Pergamentpapier, Schilfschläuche, Fischblasen, Harnblasen, die Häute von Hühnereiern oder diejenigen, welche die Frucht der höheren Säugetiere samt dem Fruchtwasser einhüllen (Amnionhäute) usw. benutzt.[1] In mancher Hinsicht besonders bequem sind die von G. Malfitano[2]) zuerst zum Studium typischer Kolloide benutzten künstlichen Membranen aus Kollodium. (Über ihre Herstellung siehe „Praktische Einführung, S. 13, sowie Teil IV, Methodik.)[3]) Die

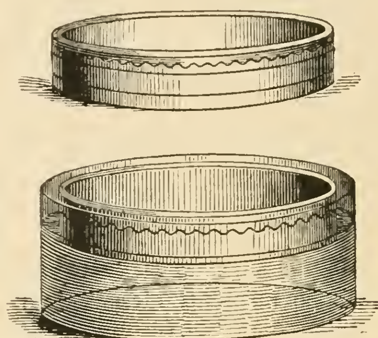
[1]) Eine ausführliche Behandlung der Dialyse namentlich in methodischer Hinsicht findet sich bei R. P. von Calcar, Dialyse, Eiweißchemie und Immunität, Leipzig-Leiden 1908.

[2]) G. Malfitano, Compt. rend. 139, 1221 (1904).

[3]) Über eine neue Dialysatorform siehe die kürzlich erschienene Arbeit von R. Zsigmondy und R. Heyer, Z. f. anorg. Chem. 68, 169 (1910).

Apparatur ist sehr einfach; S. 13 sind bereits einige Typen solcher Dialysatoren abgebildet worden. Des historischen

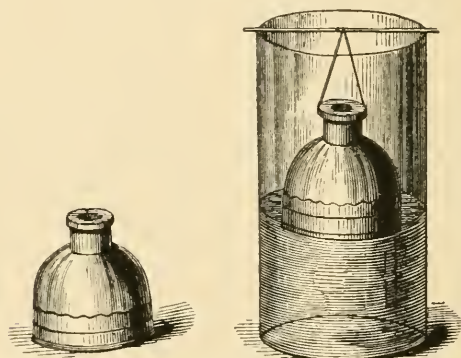
Fig. 47.



Schalendialysator nach Th. Graham.
(Kopie.)

Interesses wegen seien hier die Kopien der zwei Apparattypen wiedergegeben, welche Graham zu seiner großen, die Kolloidchemie begründenden Arbeit benutzte (Fig. 47—49).

Fig. 48.



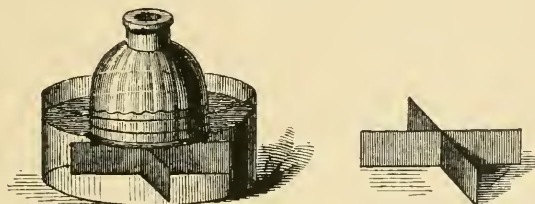
Glockendialysatoren nach Th. Graham.
(Kopie.)

Dialysiert man nichtwässerige Flüssigkeiten, so muß man einen eventuellen Einfluß des Dispersionsmittels auf die betreffende Membran in Rücksicht ziehen. Gleiches gilt für die Diffusion von chemisch stark reaktionsfähigen Stoffen, die allerdings gerade bei Kolloiden selten sein werden.

3. Experimentelle Resultate über Dialyse von Kolloiden.

Seit dem Vorgange Grahams ist die Dialyse fast von jedem Forscher benutzt worden, der sich mit der allgemeinen Charakteristik kolloider Systeme beschäftigt hat. Es ist also nicht möglich, hier eine Aufzählung der einschlägigen Arbeiten zu geben. Die Dialysationsversuche ergeben, ganz allgemein gesprochen, ungefähr dieselben Einzelresultate wie die Diffusionsversuche. So gibt es nach S. E. Linder und H. Picton (l. c.) sowohl dialysierende als auch nicht dialysierende Metallsulfidsole usw. Aus der großen Zahl der Untersuchungen sei nur eine Gruppe hervorgehoben, nämlich die sowohl in technischer Hinsicht als auch für die Laboratoriumspraxis der Kolloidchemie wichtige Gruppe der wässerigen Farbstofflösungen. Von F. Krafft und G. Preu-

Fig. 49.



ner[1]), O. Teague und B. H. Buxton[2]), H. Freundlich und W. Neumann[3]), R. Höber[4]), L. Vignon[5]) und in neuester Zeit von W. Biltz und F. Pfenning[6]) ist eine außerordentlich große Zahl von Farbstofflösungen auf ihr dialytisches Verhalten untersucht worden. Aus der Zusammenfassung von W. Biltz (l. c.) sind als Beispiele und zur Anwendung z. B. bei der Auswahl typisch kolloider und molekulardisperser Versuchs-

[1]) F. Krafft und G. Preuner, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. 32, 1620 (1899).

[2]) O. Teague und B. H. Buxton, Z. f. physik. Chem. 60, 479 (1907).

[3]) H. Freundlich und W. Neumann, Koll.-Zeitschr. 3, 80 (1908).

[4]) R. Höber, Koll.-Zeitschr. 3, 76 (1908); Bioch. Zeitschr. 20, 80 (1909).

[5]) L. Vignon, Compt. rend. 150, 619 (1910).

[6]) W. Biltz (m. F. Pfenning), van Bemmelen-Gedenkboek 1910, S. 108ff.

stoffe in Tab. 43 einige dieser Resultate zusammengestellt. Bemerkt sei noch zu der Tabelle, daß Krafft und Preuner Pergamentschläuche, Teague und Buxton, Höber und Vignon Pergamenthülsen von Schleicher und Schüll, und Biltz und Pfenning Kollodiummembranen verwandten. Die Konzentration der Lösungen betrug meist 0.1%, bei Teague und Buxton 0.02%, bei Biltz und Pfenning 0.5%. Die hinter dem Farbstoffnamen stehenden, eingeklammerten Abkürzungen geben die Herkunft der Farbstoffe an (z. B. Akt. = Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation usw.).

Die Tabelle lehrt, worauf schon die genannten Autoren aufmerksam machen, daß im allgemeinen die Dialysierbarkeit zunimmt sowohl mit steigender Atomzahl als auch mit steigendem Molekulargewicht. Indessen gilt diese Regel nur in allererster Annäherung wie ein Vergleich der Horizontalreihen der Tabelle zeigt. (Die vertikale Reihenfolge ist nach steigender Atomzahl geordnet.) Man erkennt, daß in jeder der drei Klassen sowohl Farbstoffe mit kleiner Atomzahl als auch mit großer vorhanden sind, und der Stoff mit dem höchsten Molekulargewicht (Rose Bengale = 1050) gehört zu den rasch dialysierenden. Der Dispersitätsgrad der Farblösungen hängt also nicht eindeutig von Atomzahl und Molekulargewicht ab, sondern noch von anderen Größen, wennschon eine durchschnittliche Antibasie zwischen Atomzahl, Molekulargewicht und Dialysierbarkeit auch aus der Tabelle hervorgeht. Es liegt nahe, für diese Unvollkommenheit der Beziehung zwischen Teilchengröße und Molekulargewicht, die übrigens mit aller wünschenswerten Schärfe die Unsicherheit der Bestimmung von Molekulargewichten durch Diffusionskonstanten demonstriert (siehe S. 270), konstitutionschemische Einflüsse geltend zu machen, wie dies u. a. von W. Biltz mit systematischen Erfolgen getan wurde. Ein Eingehen auf die entsprechenden Resultate dieses Forschers würde den Rahmen des Buches überschreiten. Betont sei aber, daß auch in einfacheren Fällen, z. B. bei Betrachtung von Dispersitätsgrad und Konstitution in homologen Reihen, irgendeine quantitative Beziehung zwischen diesen beiden Größen sich bisher nicht hat aufstellen lassen.

Was die Dialyse von nichtwässerigen Kolloiden anbetrifft, so sei zunächst daran erinnert, daß manche Farbstoffe sich in Wasser kolloid, in Alkohol z. B. aber molekulardispers lösen

Tab. 43.
Dialyse von Farbstofflösungen.

Typische Molekulardispersoide

Name	Atomzahl	Molekulargewicht	Dialyse	Beobachter
Pikrinsäure	19	229	rasch	Vignon
Toluidinblau (Hoechst)	19	143,5	„	Biltz
Naphtolgelb 9 (Bayer, Hoechst)	27	355	„	Höber, Vignon, Biltz
Chrysoidin	30	214	„	Teague und Buxton
Methylenblau	37	317,5	„	Krafft und Preuner, Teague und Buxton, Biltz
Eosin	37	692	„	Teague und Buxton, Vignon, Biltz
Erythrosin	37	880	„	Höber, Biltz
Rose Bengale	37	1050	„	Höber
Chinolingelb (Akt.)	40	477	„	Biltz
Echtsäurefuchsin B (Bayer)	41	467	„	Biltz
Auramin O (Akt.)	43	303,5	„	Biltz
Safranin	44 b. 47	350,5 bis 364,5	„ „	Teague und Buxton, Vignon, Biltz
Wollviolett S (Bad.)	46	445	„	Höber
Brillantcrocein 3B	51	556	„	Höber
Säurefuchsin S (Akt.)	52	572	„	Vignon
Methylviolett	56 b. 66	393,5 bis 469,5	„ „	Biltz
Patentblau V (Hoechst)	84	804	„	Höber, Biltz
Guineagrün B	86	730	„	Höber
Erioglaucin	95	782	„	Höber

Übergangssysteme zwischen molekulardispersen und kolloiden Lösungen

Name	Atomzahl	Molekulargewicht	Dialyse	Beobachter
Neutralrot	37	288.5	langsam	Teague und Buxton
Echtrot A (Akt. Bayer)	41	400	langsam	Höber, Biltz
Ponceau 2 R (Akt.)	45	480	ziemlich rasch	Höber, Biltz
Ponceau B O extra (Akt.)	51	556	ziemlich rasch	Biltz
Viktoriaschwarz B (Bayer)	58	622	nur spurenweise	Biltz
Nilblau	58	443.4	langsam	Teague und Buxton
Kristallviolett	59	407.5	mäßig rasch	Freundlich und Neumann, Vignon
Anilinblau	74	565.5	sehr wenig	Teague und Buxton, Höber
Benzoblau 3 B (Bayer)	86	960	schl.	Höber
Säureviolett 6 B (Akt.)	91	733	etwas	Höber, Biltz

Typische kolloide Lösungen

Name	Atomzahl	Molekulargewicht	Dialyse	Beobachter
Tuchrot 6 A (Akt.)	53	482	nicht	Biltz
Kongobraun 9 (Akt.)	68	682	„	Höber, Biltz
Kongorot (Akt.)	70	6.6	„	Teague und Buxton, Vignon, Biltz
Azoblau (Akt.)	74	726	„	Krafft und Preuner, Teague und Buxton, Höber, Biltz
Benzopurpurin	76	724	„	Krafft und Preuner, Höber, Biltz
Kongoblau B X 2 B (Akt.)	80	860	„	Biltz
Nachtblau	84	575,5	„	Teague und Buxton, Freundlich und Neumann, Biltz
Heliotrop B B (Bayer)	88	810	„	Höber
Chicagoblau 6 B R W (Akt.)	88	992	„	Biltz

(F. Krafft, l. c. usw.). In entsprechender Weise dialysieren in solchen Fällen die alkoholischen Lösungen besser als die wässrigen. Besonders interessante Resultate ergeben auch Jodlösungen in verschiedenen organischen Lösungsmitteln. J. Amann[1]) zeigte, daß sich Jod z. B. in Benzol molekulardispers, dagegen in Petroleum kolloid auflöste. In ganz entsprechender Weise dialysieren auch benzolische, nicht aber Jodlösungen in Petroleum durch eine Pergamenthülse.[2])

4. Spezielle Erscheinungen bei der Dialyse von Kolloiden.

Eine nicht seltene Erscheinung bei der Dialyse von Kolloiden besteht in ihrer Eigentümlichkeit, kurze Zeit nach ihrer Herstellung teilweise durch eine dialysierende Membran hindurchzugehen. Diese Erscheinung weist in besonders deutlicher Weise frisch hergestellte Kieselsäure auf, wie schon Th. Graham fand und wie in neuerer Zeit von F. Mylius und E. Groschuff[3]) eingehend bestätigt wurde. Die Erklärung für dies interessante Verhalten liegt in der später (Teil III) allgemeiner zu besprechenden, sehr verbreiteten zeitlichen Unbeständigkeit des Dispersitätsgrades kolloider Systeme. Stellt man eine kolloide Lösung dadurch her, daß man von molekulardispersen Systemen ausgeht und diese in irgendwelcher Weise sich zu kolloiden Dispersoiden kondensieren läßt, so wird der gewünschte Endzustand nicht sofort, sondern zuweilen erst nach Stunden und Tagen erreicht. Mitunter erfolgt auch die Kondensation ungleichmäßig, d. h. es entstehen neben molekulardispersen Teilchen zunächst nur relativ wenige kolloide Teilchen, die sich dann aber allmählich auf Kosten der ersteren vermehren. — Auf derartige Vorgänge ist unzweifelhaft das beschriebene Verhalten der Kieselsäure, übrigens auch mancher Eiweißlösungen, Humussäure usw. zurückzuführen.

Eine andere, sowohl praktisch wie theoretisch wichtige Erscheinung ist die chemische Zersetzung von molekulardispers gelösten Stoffen durch Dialyse, bei gleich-

---

[1]) J. Amann, Koll.-Zeitschr. 6, 235 (1910); 7, 67 (1910).

[2]) Nach unveröffentlichten Versuchen von Prof. S. Suzuki und dem Verfasser.

[3]) F. Mylius und E. Groschuff, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. 39, 119 (1906).

zeitiger Entstehung einer kolloiden Phase. Derartige Erscheinungen waren schon Th. Graham bekannt und gehören zu den ältesten Darstellungsmethoden kolloider Systeme. Wesentlich ist für den Vorgang, daß die Ausgangsstoffe in Wasser hydrolytische Zersetzung erleiden, wobei die eine Komponente nicht oder nur wenig molekulardispers löslich ist. Dies gilt z. B. für die Chloride, Nitrate, Azetate usw. der Metalle. Dadurch, daß das molekulardisperse Hydrolysenprodukt durch den Dialysator wandern kann, während das andere „unlösliche" Produkt kolloid im Dialysator zurückbleibt, tritt eine ständige Verschiebung der Hydrolyse ein unter Begünstigung der Kolloidbildung. Es genügt also, einfach die betreffenden Salzlösungen in Dialysatoren zu füllen, um allmählich die entsprechenden Kolloidhydrate zu erhalten. (Näheres siehe Teil III, Kap. Herstellung kolloider Lösungen.)

Aus der reichen Literatur über diese Erscheinungen sei folgendes Beispiel über die Veränderung der chemischen Zusammensetzung von Eisenhydroxyd-Eisenchloridlösungen während der Dialyse nach S. E. Linder und H. Picton[1]) wiedergegeben. Tab. 44 zeigt zunächst die Zusammensetzung der Außenflüssigkeit des Dialysators während des Prozesses.

Tab. 44.

Zusammensetzung der Außenflüssigkeit bei der Dialyse von Eisenhydroxyd-chloridlösungen nach S. E. Linder und H. Picton.

Dauer der Dialyse in Stunden	Verhältnis von Fe : HCl in der Außenflüssigkeit
0	56 : 109.5
24	56 : 137
48	56 : 609
120	56 : 1086
168	nicht nachweisbar: deutliche Spuren

Wie ersichtlich, tritt am Ende des Versuches ausschließlich HCl durch den Dialysator hindurch.

Die Variation der Zusammensetzung der Innenflüssigkeit während der Dialyse ergibt sich aus folgender Tabelle.

---

[1]) S. E. Linder und H. Picton, Trans. Chem. Soc. Lond. 1909 (1905).

Tab. 45.

Zusammensetzung der Innenflüssigkeit bei der Dialyse von Eisenhydroxyd-chloridlösungen nach S. E. Linder und H. Picton.

Dauer der Dialyse in Tagen	Zusammensetzung in gr pro 100 ccm			Molekulargewicht berechn.
	Fe	Cl	Formel	
5	1.2303	0.1410	13 $Fe(OH)_3$, $FeCl_3$	1767
9	1.2300	0.1110	20 „ „	2302
10	1.7200	0.1250	25 „ „	2837
17	1.5000	0.0773	36 „ „	4014
30	1.2400	0.0550	42 „ „	4656
37	1.1800	0.0490	45 „ „	4977
44	1.1400	0.0460	46 „ „	5084
61	1.0400	0.0430	45 „ „	4977
210	0.6550	0.0150	82 „ „	8936
Gallerte, ausgeschieden nach 120 Tagen	pro 1 gr Fe	0.012 Cl	162 „ „	17496

Die Tabelle zeigt deutlich die relative Zunahme des Eisenhydroxydgehaltes auf Kosten der Salzsäure. Es sind gleichzeitig auch die Formeln, welche nach S. E. Linder und H. Picton den entstehenden Eisenverbindungen entsprechen sowie die dazugehörigen Molekulargewichte mit angegeben worden. Bei der Stetigkeit ihrer Variation und vor allen Dingen, bei der Unmöglichkeit derartig konstitutierte Verbindungen zu isolieren, erscheint der chemische Sinn dieser Zahlen reichlich illusorisch.[1]) Dagegen demonstrieren sie gut die zunehmende Kolloidbildung.

In besonders demonstrativer Weise kann man nach N. Sahlbom[2]) durch „Kapillarisieren", d. h. durch Eintauchen von Filtrierpapierstreifen usw. (siehe die Figuren, sowie Teil III, Kapillaradsorptionen) die Zersetzung und Kolloidbildung in derartigen Lösungen bei der Dialyse zeigen. Kapillarisiert man eine dialysierende Ferrichlorid- oder -nidratlösung z. B. nach je 24 Stunden, so erhält man Bilder wie in Fig. 50 und 51. Zu

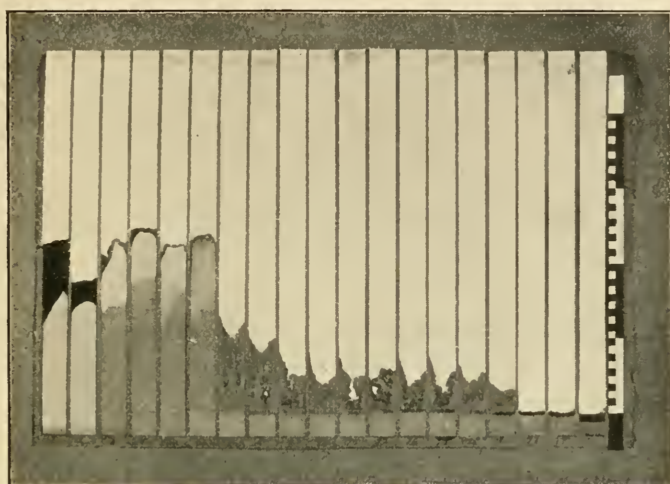
---

[1]) Siehe hierzu den Abschn. über „Adsorptionsverbindungen" in Teil III des Buches.

[2]) N. Sahlbom, Koll. Beihefte 2, 79 (1910).

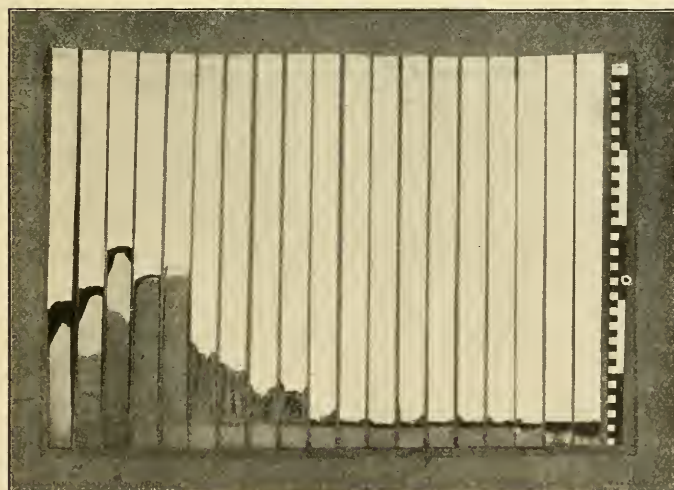
Anfang der Dialyse steigt die molekulardisperse Lösung praktisch unzersetzt nach oben und konzentriert sich in der obersten

Fig. 50.



Dialyse einer Ferrichloridlösung (nach N. Sahlbom).

Fig. 51.



Dialyse einer Ferrinitratlösung (nach N. Sahlbom).

Region (siehe die dunkeln Flecke am obersten Ende des Farbstreifens). Nach 1—2 Tagen (bei den hier wiedergegebenen

Versuchen) beginnt die oberste konzentrierte Salzzone zu verschwinden, gleichzeitig aber eine zweite, unten weniger stark gefärbte zu erscheinen; diese letztere entspricht dem entstehenden kolloiden Eisenhydroxyd, das vermutlich zu Anfang ebenfalls außerordentlich hochdispers sein wird. Mit andauernder Dialyse verschwindet das molekulardisperse Salz ganz auf Kosten des Eisenhydroxyds, welches nach und nach die Eigenschaften eines typischen positiv geladenen Kolloids annimmt, d. h. nicht oder nur sehr schwach in Filtrierpapier aufsteigt, wie dies bereits in der „Praktischen Einführung" S. 18 geschildert wurde.

Schließlich sei noch auf eine dritte Erscheinung kurz aufmerksam gemacht, die häufig bei dialytischen Versuchen beobachtet wird. Ist die Trennung molekulardisperser spez. elektrolytischer Bestandteile von den kolloiden sehr weit vorgeschritten, so findet häufig eine radikale Zustandsänderung im System, eine Koagulation statt. Es geht aus dieser, übrigens auch schon Graham bekannten Tatsache hervor, daß in solchen Fällen die Gegenwart einer gewissen Menge elektrolytischer Bestandteile nötig ist, um dem Kolloid seine Stabilität zu geben. Ein derartiges Beispiel gibt in obiger Tabelle 45 nach Picton und Linder das Eisenhydroxydsol nach 120tägiger Dialyse.

§ 30. Osmose kolloider Systeme.

1. Allgemeines und Literatur.

Bei der Anstellung dialytischer Versuche bemerkt man sehr häufig eine Volumzunahme der dialysierenden Flüssigkeit im Innern der Zelle. Es ist dies die seit anderthalb Jahrhunderten bekannte Erscheinung der Osmose[1]). Osmotische Erscheinungen treten dann auf, wenn man ein Dispersoid mit seinem reinen Dispersionsmittel (oder mit einem weniger konzentrierten Dispersoid desselben Charakters) so in Berührung bringt, daß die in § 28 beschriebenen Vorgänge der „freien" Diffusion nicht eintreten können. Man kann dies bewerkstelligen dadurch, daß man zwischen Dispersoid eine sog. semipermeable (halbdurchlässige) oder besser ausgedrückt: selektiv permeable Membran schaltet, d. h. eine Vorrichtung, welche zwar dem

---

[1]) Über die Geschichte der Kenntnis von der Osmose siehe Wilh. Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem. 2. Aufl. 1903, S. 652ff.

Dispersionsmittel, nicht aber der dispersen Phase den Durchtritt gestattet. Es sind diese Vorrichtungen offenbar nichts anderes als die zur Dialyse z. B. kolloider Systeme benützten, im vorangehenden Paragraphen beschriebenen Anordnungen, und in der Tat kann man prinzipiell stets das Auftreten osmotischer Vorgänge bei dialytischen Versuchen erwarten. Die unmittelbare Betrachtung solcher osmotischen Erscheinungen zeigt einen sehr engen Zusammenhang mit den Vorgängen der Diffusion und Dialyse. Gleich der letzteren ist die Osmose eine gehemmte Diffusion, und analog den freien Diffusionserscheinungen wirkt der osmotische Prozeß ebenfalls auf die Herstellung einer gleichmäßigen räumlichen Verteilung von disperser Phase und Dispersionsmittel. Da beim Vorhandensein einer dialysierenden Membran die disperse Phase nicht in die reine (oder weniger konzentrierte) Außenflüssigkeit wandern kann, so findet, wie die Erfahrung zeigt, unter diesen Umständen umgekehrt eine Bewegung des reinen Dispersionsmittels statt in der Richtung auf die disperse Phase zu, resp. nach den Stellen höherer Konzentration. Das Resultat dieses, der freien Diffusion also genau reziproken Vorganges besteht ebenfalls in einem möglichst weitgehenden Konzentrationsausgleich der verschiedenen Stellen des Systems.

Man kann das Bestreben, zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel eine gleichmäßige räumliche Orientierung anzunehmen, dadurch messen, daß man den osmotischen Nivellierungsvorgang durch den Druck z. B. einer Wassersäule zu verhindern sucht. Man nennt die auf diese Weise zur Beobachtung gebrachte Gegenwirkung den osmotischen Druck des betreffenden Dispersoids.[1]) Es ist für den Erfolg dieser

---

[1]) Anmerkungsweise sei darauf hingewiesen, daß sich in vielen Lehrbüchern im Anschluß an W. Nernst die Angabe findet, daß der osmotische Druck die „Ursache" oder die „treibende Kraft" der Diffusionserscheinungen sei. Wie aber die obigen Überlegungen bez. des Zusammenhangs von Diffusion und Osmose zeigen, und wie schon seit längerer Zeit besonders durch J. J. van Laar (Vorträge über d. thermodynam. Potential usw. Braunschweig 1906) hervorgehoben wurde, ist diese Ausdrucksweise inkorrekt, da der Begriff des osmotischen Druckes mit dem Vorhandensein einer selektiv permeablen Membran steht und fällt. Es widerspricht m. a. W. jeder klaren und experimentell abgeleiteten Vorstellung des osmotischen Druckes, seine Existenz auch beim Nichtvorhandensein einer derartigen Membran

Wirkung offenbar gleichgültig, ob dabei die selektive Permeabilität der Membran dadurch zustande kommt, daß die Teilchen der dispersen Phase auf mechanische Weise durch Siebwirkung von dem Durchtritt zurückgehalten werden, oder ob eine selektive „Löslichkeit“ z. B. nur des Dispersionsmittels in der Membran den Vorgang hervorruft.[1])

Wie die Brownsche Bewegung und die Diffusionsgeschwindigkeit erweisen sich nun auch die osmotischen Vorgänge spez. die osmotischen Drucke als weitgehend abhängig von der spezifischen Oberfläche der dispersen Phase. Kolloide Lösungen zeigen infolgedessen sehr geringfügige osmotische Drucke, falls wirklich nur kolloide, d. h. von Molekular- und Iondispersoiden befreite Systeme untersucht werden. Die meisten Kolloide lassen sich von derartigen Beimischungen, die entweder noch von der Herstellung der Systeme stammen oder aber in einigen Fällen für ihre Stabilität notwendig sind (siehe Teil III), nur sehr schwer reinigen, so daß die letzten Spuren dieser Beimischungen die ohnehin schon sehr kleinen Druckwerte erheblich fälschen können.[2]) Immerhin ist auch bei weitgehender Berücksichtigung dieser Fehlerquellen manchen typischen Kolloiden und speziell solchen von höherem Dispersitätsgrade ein osmotischer Eigendruck nicht abzusprechen, wie dies aus dem Vorhandensein von Brownscher Bewegung und besonders von Diffusionsfähigkeit in diesen Systemen von vornherein gefolgert werden muß.

Wie bereits aus dem fast regelmäßigen Auftreten osmotischer Erscheinungen bei dialytischen Versuchen entnommen werden kann, sind Beobachtungen über osmotische Erschei-

---

wie bei den freien Diffusionsvorgängen anzunehmen. Wohl aber kann man auf Grund der Erörterungen des ganzen vorliegenden Kapitels die Auffassung vertreten, daß sowohl den Diffusionserscheinungen und den osmotischen Vorgängen, als auch der Brownschen Bewegung usw. ein und dieselbe Energiequelle zugrunde liegt, wie aus den außerordentlich engen Beziehungen und Analogien zwischen den genannten Vorgängen mit Deutlichkeit hervorgeht.

[1]) Näheres über diese und andre Eigenschaften der Membranen siehe die erschöpfende Monographie von H. Zangger, Ergebnisse der Physiologie 7, 99. Wiesbaden 1908.

[2]) Bezüglich der Auffassung, daß es sich bei diesen Elektrolytbeimengungen um integrierende Bestandteile des Kolloids handelt, siehe die Ausführungen auf S. 178.

nungen bei Kolloiden sehr häufig angestellt worden. Messungen speziell der hierbei auftretenden Drucke sind u. a. ausgeführt und diskutiert worden von W. Pfeffer[1]), H. Picton und S. E. Linder[2]), C. E. Linebarger[3]), E. H. Starling[4]), C. J. Martin[5]), A. Lottermoser[6]), B. Moore, W. H. Parker, H. E. Roaf, L. Adamson, D. Bigland[7]), E. W. Reid[8]), J. Duclaux[9]), G. Malfitano[10]), R. S. Lillie[11]), G. Hüfner und Gansser[12]), W. M. Bayliss[13]), W. Biltz und A. von Vegesack[14]) u. a. Aus den mannigfaltigen Ergebnissen dieser Forscher können nur die wichtigsten Resultate im Folgenden mitgeteilt werden.

2. Methodik der Messungen osmotischer Drucke bei Kolloiden.

Aus den Erörterungen zu Anfang dieses Paragraphen geht hervor, daß jede dialytische Apparatur auch zur Messung osmotischer Drucke benutzt werden kann. Von dialysierenden Membranen haben die älteren Forscher meist Pergamentpapier, die neuern in der Regel Kol-

[1]) W. Pfeffer, Osmotische Untersuchungen. (Leipzig 1877.)

[2]) H. Picton und S. E. Linder, Journ. Chem. Soc. 63, 148 (1892).

[3]) C. E. Linebarger, Sillim. Am. Journ. (3) 43, 218, 416 (1892).

[4]) E. H. Starling, Journ. of physiol. 19, 312 (1895/6); 24, 317 (1899).

[5]) C. J. Martin, Journ. of physiol. 20, 364 (1896).

[6]) A. Lottermoser, Anorgan. Kolloide (Stuttgart 1901); Z. f. physik. Chem. 60, 451 (1907).

[7]) B. Moore und W. H. Parker, Amer. Journ. Physiol. 7, 261 (1902); B. Moore und H. E. Roaf, Bioch. Journ. 2, 34 (1906); 3, 55 (1907); B. Moore und D. Bigland, ibid. 5, 32 (1909); H. E. Roaf (und L. Adamson), Bioch. Journ. 3, 422 (1908); Journ. of Physiol. 39 (1909), Quart. Journ. Physiol. 3, 75, 171 (1910). (Teilweise nur im Ref. zugänglich gewesen.)

[8]) E. W. Reid, Journ. of physiol. 31, 439 (1904); 33, 12 (1905).

[9]) J. Duclaux, Compt. rend. 140, 1468, 1544 (1905); Journ. Chim. physique 5, 40 (1907); 7, 407 (1909); siehe auch die zusammenfassende Darstellung in Koll.-Zeitschr. 3, 126 (1908).

[10]) G. Malfitano, Compt. rend. 142, 1418 (1906).

[11]) R. S. Lillie, Amer. Journ. Physiol. 20, 127 (1907).

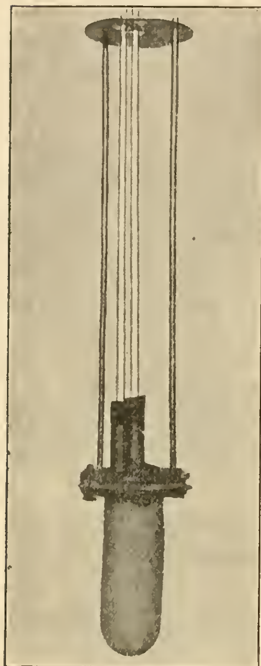
[12]) G. Hüfner und Gansser, Engelmanns Arch. f. Physiol. 1907, S. 209.

[13]) W. M. Bayliss, Proc. Roy. Soc. 81, 269 (1909); Koll.-Zeitschr. 6, 23 (1910).

[14]) W. Biltz und A. von Vegesack, Z. f. physik. Chem. 68, 357 (1909); 73, 481 (1910).

lodiumhülsen benutzt. C. J. Martin (l. c.) benutzte Tonzellen, die z. B. mit Kieselsäuregallerte durchtränkt waren, E. H. Starling (l. c.) in ähnlicher Weise Gelatinegallerten. Was die Einzelheiten solcher Apparate anbetrifft, so sei insbesondere auf die weiter unten zitierten neuen Arbeiten von W. Biltz und A. von Vegesack verwiesen. Ihren Publikationen ist auch beistehende Fig. 52 entnommen, welche eine Zelle für osmotische Druckmessungen darstellt. Man erkennt unten das Kollodiumsäckchen und die beiden Steigrohre, von denen das eine zum Füllen des „Osmometers", das andere zum Ablesen des Druckes dient.

Fig. 52.



Osmometer (nach W. Biltz und A. von Vegesack).

Die größte Schwierigkeit der Aufgabe, den osmotischen Druck eines Kolloids zahlenmäßig zu bestimmen, liegt in den störenden Wirkungen gleichzeitig vorhandener molekulardisperser Phasen spez. Elektrolyte. Es sind die verschiedensten Anordnungen ersonnen worden, um diesem Übelstand abzuhelfen. Allerdings haben auch hier verschiedene Forscher spez. B. Moore und seine Mitarbeiter, J. Duclaux usw. die Meinung vertreten, daß die zugemengten Elektrolyte einen Bestandteil des Kolloids selbst bilden, indem sie an dieses entweder chemisch (siehe besonders Duclaux) oder wenigstens durch „Adsorption" gebunden sind. Der kolloide Zustand sei m. a. W. an das gleichzeitige Vorhandensein dieser Elektrolyte gebunden, derart, daß bei eingehender Reinigung eine „Denaturierung" des Kolloids und, wie ja auch in vielen Fällen beobachtet wurde (siehe S. 285), eine „Polymerisation" zu grob dispersen Systemen, ev. sogar eine Koagulation stattfindet. Die letztere Tatsache sei nun mit größter Bereitwilligkeit zugestanden z. B. bei den meisten Eiweißstoffen usw. Indessen kann sie heute noch keineswegs verallgemeinert werden. Wie z. B. R. S. Lillie (l. c.) betont, ist etwa für die Existenzfähigkeit der Metallhydro-

sole keineswegs die Gegenwart von Elektrolyten als integrierend nachgewiesen worden. Vor allen Dingen aber kann wenigstens heute kein einziger Grund dafür namhaft gemacht werden, warum es prinzipiell ausgeschlossen sei, eine Phase in der andern bis zu einem kolloiden Dispersitätsgrade zu zerteilen ohne die Gegenwart von Elektrolyten. Wie schon oben (S. 178) erwähnt, soll die Existenz von Kolloid-Elektrolyt-Komplexen durchaus nicht in Abrede gestellt werden. Deshalb bleibt aber immer noch das Problem bestehen, wie groß der osmotische Druck usw. eines maximal von Elektrolyten befreiten Kolloids ist, resp. ob bei den letzteren ein solcher auch experimentell nachgewiesen werden kann, wie er sich theoretisch als eine Folgerung der Brownschen Bewegung und der Diffusion in kolloiden Systemen ergibt.

Um letzteres Ziel zu erreichen, sind folgende Maßnahmen vorgeschlagen worden. Als eindeutigste Methode erscheint zunächst die Verwendung von Membranen, die eine möglichst scharfe dialytische Trennung zwischen Kolloiden und Molekulardispersoiden gestatten. Denn in diesem Falle müssen im Verlauf der Osmose (und Dialyse) letztere hindurchtreten, erstere zurückbleiben, und der am Ende des Prozesses ev. nach mehrmaligem Wechseln des Außenwassers zu beobachtende Druck muß dem des reinen Kolloids entsprechen. Es sei schon hier erwähnt, daß diese endgültigen osmotischen Drucke fast stets ganz außerordentlich kleine Werte waren. Ein anderer Weg besteht darin, daß man ein begrenztes Volum der Außenflüssigkeit nimmt, und wartet, bis sich ein Gleichgewicht zwischen den Elektrolytkonzentrationen innen und außen hergestellt hat. Indessen ist hierbei zu bedenken, daß dies Gleichgewicht zwischen der Elektrolytkonzentration im Kolloid und in der Außenflüssigkeit keineswegs in einer Gleichheit beider Konzentrationen und damit auch ihres osmotischen Druckes zu bestehen braucht. Vielmehr ist man durch eine ganze Reihe von Tatsachen, von denen etwa die Schwierigkeit des „Auswaschens" der letzten Elektrolytspuren z. B. aus Niederschlägen angeführt werden soll, zu der Annahme gezwungen, daß gerade eine Konzentrationserhöhung der Elektrolyte innerhalb des Kolloids stattfindet[1]), so daß hiermit auch die

[1]) Ausführlich wird auf diese Verhältnisse im Kap. über Adsorption (Teil III) eingegangen werden.

Möglichkeit für die Vortäuschung eines höheren „Eigendrucks“ der kolloiden Phase gegeben wird. Da derartige Konzentrationserhöhungen in der Regel nur von der Konzentration, d. h. nicht von der absoluten Menge der vorhandenen Elektrolyte abhängen, so werden sie auch im Verlaufe der Osmose durch die Flüssigkeitsverschiebungen eine Variation erfahren und die Verhältnisse hierdurch noch komplizierter gestalten. Ferner hat man das Verfahren angewendet, der Außenflüssigkeit nach analytischer Bestimmung des Elektrolytgehaltes des Kolloids eine genau entsprechende Konzentration an Elektrolyten direkt zuzusetzen, unter der Annahme, daß der dann beobachtete osmotische Druck als die positive Differenz der osmotischen Drucke beider Elektrolytlösungen aufzufassen ist. Dabei wurde z. B. das Dialysat, d. h. die elektrolytreiche Außenflüssigkeit benutzt, oder aber es wurde durch geeignete Filtration (siehe den nächsten Paragraphen) die kolloide Phase von ihrem elektrolythaltigen Dispersionsmittel abgetrennt (J. Duclaux, l. c.). Schließlich hat man als besonders bequemes Mittel zur Bestimmung den maximalen Druck als maßgebend angesehen, der bei einer elektrolythaltigen Lösung während des osmotischen Versuches auftritt. Wie schon W. Biltz und A. von Vegesack (l. c.) hervorheben, ist dieses Druckmaximum die Resultante zweier Vorgänge, der zur Innenflüssigkeit gerichteten Osmose (Endosmose) und der zur Außenflüssigkeit gerichteten, mit der Dialyse parallel gehenden Exosmose.

Wie ersichtlich, ist die Methodik der quantitativen direkten Bestimmung des osmotischen Druckes kolloider Systeme zur Zeit noch keineswegs geklärt. Falls man nicht doch die osmotischen Drucke möglichst gereinigter Kolloide, resp. die Endwerte solcher osmotischen Drucke mit genaueren Methoden z. B. mit einem Horizontalmikroskop (und einem Mikro-Osmometer) untersuchen will, so erscheint die Verwendung von konstantem Volum der Außenflüssigkeit, sowie das Warten bis zur Einstellung des Elektrolytgleichgewichtes in beiden Flüssigkeiten noch am zweckmäßigsten. Allerdings aber wäre es von großer Wichtigkeit, die Art dieser Verteilung der Elektrolyte zwischen Kolloid und reinem Dispersionsmittel ebenfalls zu bestimmen, um aus einer entsprechenden Gleichgewichtskurve[1])

[1]) Diese Kurve wird zweifellos die Gestalt der sog. „Adsorptionsisotherme“ haben (siehe Teil III).

z. B. den osmotischen Druckwert zu extrapolieren, den das Kolloid bei der Elektrolytkonzentration Null hätte.

3. Instabilität osmotischer Drucke bei Kolloiden.

Die erste Tatsache, die meist beim Versuche, osmotische Drucke bei Kolloiden zu messen, auffällt, ist die außerordentliche Inkonstanz der erhaltenen Zahlen trotz aller Bemühungen, alle in Frage kommenden Faktoren konstant zu halten. Nicht nur zeigen Präparate ein und desselben chemischen Stoffes, die in verschiedener Weise hergestellt worden sind, verschiedene osmotische Drucke, sondern Prozeduren wie Schütteln, Rühren usw., schließlich einfaches Stehenlassen bringen sehr beträchtliche Änderungen in den zu beobachtenden Werten hervor. Folgende Beispiele mögen dies Verhalten illustrieren.

Tab. 46.

Einfluß der Vorbehandlung auf den osmotischen Druck Albumin (nach E. W. Reid).

Vorbehandlung	Aschengehalt	Osmot. Druck einer 1% igen Lösung in mm Hg
2 mal kristall. Ovalbumin, einmal gewaschen	0.120%	3.38
Dasselbe, viele Male gewaschen . .	0.267	0.00
Dasselbe, ausgefällt und einmal gewaschen	0.312	4.82
Dasselbe	0 220	15.71
Ausgefälltes Ochsenserum-Alb., viele Male gewaschen	0.633	0.00
Dasselbe, einmal gewaschen	0.461	4.29

Aus den Versuchen von E. W. Reid (l. c.) ergibt sich eine Variation des osmotischen Druckes für dieselbe Konzentration ein und desselben chemischen Stoffes (Ovalbumin) zwischen 0.00 und 15.71. Gleichzeitig lehrt aber die Tabelle die besonders wichtige Tatsache, daß der Aschengehalt des Kolloids in keinem grundsätzlichen Zusammenhang mit der Höhe des beobachteten osmotischen Druckes steht. So beträgt bei dem Präparat mit dem höchsten Aschengehalt der osmotische Druck gerade Null usw.

Für den Einfluß des Schüttelns sei folgendes Beispiel nach R. S. Lillie (l. c.) gegeben.

Tab. 47.

Einfluß vorherigen Schüttelns auf den osmotischen Druck von Gelatine- und Hühnereiweißlösungen nach R. S. Lillie.

1.25% Gelatine	Druck in mm Hg	1.6% Hühnereiweiß	Druck in mm Hg
Reine Gelatine . . .	4.2	Reines Eiweiß	32.1
„ „ geschüttelt	5.3	„ „ geschüttelt	31.3
Gelatine + $\frac{m}{48}$ NaCl . .	2.6	Eiweiß + $\frac{m}{48}$ NaCl . . .	9.0
„ „ geschüttelt	2.9	„ „ geschüttelt	8.8
Gelatine + $\frac{m}{48}$ Na_2SO_4 .	2.4	Eiweiß + $\frac{m}{48}$ NaI . . .	8.9
„ „ geschüttelt	2.6	„ „ geschüttelt	6.6

Merkwürdigerweise nimmt also bei Gelatine der osmotische Druck durch Schütteln zu, bei Hühnereiweiß dagegen ab.

Über den Einfluß des Rührens auf die Höhe des osmotischen Druckes gibt Tabelle 48 nach W. Biltz und A. von Vegesack (l. c.) Auskunft.

Aus der Tabelle geht hervor, daß jedesmal durch das Rühren eine Steigerung des osmotischen Druckes hervorgebracht wird, wennschon bei längerem Stehen des Versuches nur vorübergehend. Man vermag diese Oszillationen in der wiedergegebenen Zahlenreihe dreimal zu erkennen. Sodann zeigt sich, daß elektrolytarme Lösungen bedeutend empfindlicher gegen diesen Einfluß sind als elektrolytreichere, bei denen diese Wirkung kaum vorhanden ist. Ganz analog verhält sich Gelatinelösung beim Schütteln (siehe Tab. 47, nach R. S. Lillie).

Was endlich den Einfluß der Zeit anbetrifft, so ist zu unterscheiden zwischen der Variation des osmotischen Druckes eines gegebenen Kolloides im Osmometer selbst, und der Variation, welche man z. B. bei der Messung des Maximaldruckes findet, wenn man dieselbe Lösung, aber von verschiedenem Alter untersucht. Erstere Abhängigkeit geht bereits aus Tab. 48, linke Spalte hervor. Es sei hinzugefügt, daß dieselbe Benzopurpurinlösung nach 310 Stunden eine Steighöhe von 1.21 cm aufwies, während

Tab. 48.

Einfluß des Rührens auf den osmotischen Druck von Benzopurpurinlösungen (nach Versuchen von W. Biltz und A. von Vegesack).

A. Elektrolytarmes Benzopurpurin			B. Elektrolytreiches Benzopurpurin		
Stunden	Höhe der Flüssigk.-Säule	Bemerkungen	Stunden	Höhe der Flüssigk.-Säule	Bemerkungen
1	9.41	nicht gerührt	5	1.22	gerührt
2.5	9.62	„ „	15	1.25	nicht gerührt
3.5	9.50	„ „	18	1.34	gerührt
4.5	9.68	5 Min. „	378	1.30	täglich 1 Stunde gerührt
5.0	9.86	5 „ „			
5.5	10.07	5 „ „	426	1 24	die letzten 7 Stunden gerührt
6.0	10.18	5 „ „			
7.0	10.40	5 „ „	450	1.26	die letzten 7 Stunden gerührt
8.0	10.60	5 „ „			
9.0	10.64	5 „ „			
10.0	10.66	5 „ „	0	—	—
20.0	8.16	nicht gerührt	100	1.14	über Tag gerührt
20.5	8.37	5 Min. „	121	1.19	6 Stunden ger.
21.0	8.92	5 „ „	145	1.09	6 „ „
21.5	9.08	5 „ „	167	1.10	6 „ „
22.0	9.16	5 „ „			
23.0	9.29	5 „ „			
24.0	8.98	5 „ „			
25.0	8.99	5 „ „			
28.0	7.16	nicht gerührt			
28.5	7.45	5 Min. „			

die kapillare Steighöhe in dem betr. Rohr 1.12 cm betrug. Es würde dies einem osmotischen Drucke von 0.09 cm entsprechen. Was den Einfluß des Alters der Lösungen anbetrifft, so gab z. B. nach den genannten Autoren eine dialysierte Nachtblaulösung von dem Gehalte 0.00 103 (in Normalität) nach 2 Tagen einen maximalen osmotischen Druck von 15.52 cm Wasser, nach 6 Tagen einen solchen von 4.24, nach 11 Tagen einen Druck von 4.08 cm.

Überblickt man diese Erscheinungen, so muß zunächst der große Gegensatz hervorgehoben werden, in dem Kolloide bezüglich der Konstanz ihres osmotischen Druckes gegenüber molekulardispersen Lösungen stehen. Der osmotische Druck der Kolloide ist eine außerordentlich variable Größe, die schon entsprechend verschiedener mechanischer Vorbehandlung, dem Alter usw.

wesentlich modifiziert werden kann. Eine derartige Empfindlichkeit ist bei Molekulardispersoiden unbekannt. Zwar sind z. B. auch gewöhnliche Salslösungen nach den fundamentalen Untersuchungen von W. Spring[1]) nicht absolut stabil in bezug auf Leitfähigkeit, optische Eigenschaften usw. Immerhin aber bewegen sich letztere Variationen in unvergleichlich viel geringerer Größenordnung als die entsprechenden Variationen bei Kolloiden. Andrerseits wird man den Grund für diese große Variabilität in den sog. Zustandsänderungen, d. h. insbesondere in Variationen des Dispersitätsgrades oder des „Aggregationszustandes" letzterer Systeme zu suchen haben, die, wie in Teil III ausführlich besprochen werden wird, in der Tat die allermannigfaltigsten Ursachen haben. Wir finden also beim osmotischen Druck ein ganz analoges Verhalten wie bei der inneren Reibung von Kolloiden spez. von Emulsoiden.

4. Einfluß der Konzentration auf den osmotischen Druck der Kolloide.

Für die Abhängigkeit des osmotischen Druckes der Molekulardispersoide gilt bekanntlich das wichtige Gesetz, daß der osmotische Druck direkt proportional der Konzentration ist (Pfeffer-van't Hoff). Fragt man nach der entsprechenden Abhängigkeit bei kolloiden Systemen, so ergeben sich sehr mannigfaltige Verhältnisse. Es finden sich Beispiele, in denen diese Proportionalität wenigstens in erster Annäherung zutrifft, ferner solche, bei denen der osmotische Druck viel stärker steigt als die Konzentration, und schließlich solche, bei denen der osmotische Druck langsamer zunimmt als die Konzentration. Nichts kann vielleicht deutlicher die Unangemessenheit der unbesehenen Übertragung der für molekulardisperse Systeme abgeleiteten „Lösungsgesetze" auch auf kolloide Systeme demonstrieren, als diese Mannigfaltigkeit der Konzentrationsfunktion des osmotischen Druckes bei Kolloiden.

Für den ersten Fall, die annähernde Proportionalität von Konzentration und osmotischem Druck sei folgendes Beispiel nach W. Biltz und A. von Vegesack (l. c.) für gereinigtes Kongorot gegeben. Auch W. M. Bayliss (l. c.) fand für diesen

[1]) W. Spring, Koll.-Zeitschr. 7, 22 (1910); daselbst ältere Arbeiten.

Farbstoff eine Proportionalität zwischen osmotischem Druck und Konzentration innerhalb 0.07 und 1 Gewichtsprozent.

Tab. 49.

Abhängigkeit des osmotischen Druckes von der Konzentration bei verdünnten, dialysierten Kongorotlösungen (nach W. Biltz und A. von Vegesack).

Konzentration c	Osmot. Druck in cm p	$\frac{p}{c}$ = konst.
0.539 norm.	4.15 cm	0.770
1.08 „	8.15 „	0.755
1.44 „	10.24 „	0.695
1.80 „	14.00 „	0.778
2.155 „	14.62 „	0.678
2.87 „	18.70 „	0.652
3.23 „	21.55 „	0.667
3.59 „	25.04 „	0.698
4.31 „	25.30 „	0.587

Die Konstanten liegen bis auf die letzte Zahl ungefähr in derselben Größenordnung.

Ein ähnliches Verhalten zeigt Gummi arabicum nach W. Pfeffer (l. c.).

Tab. 50.

Osmotischer Druck von Gummi arabicum verschiedener Konzentration (nach W. Pfeffer).

Konzentration c	Osmot. Druck in cm Hg p	$\frac{p}{c}$
1%	6.9	6.9
6	25.9	4.3
14	70.0	5.0
18	119.0	6.6

Es sei indessen auf die Messungen von J. Duclaux (l. c.) bei demselben Stoff hingewiesen (Tab. 51).

Einige Fälle, in denen der osmotische Druck sehr viel schneller steigt als die Konzentration, enthält folgende Tabelle. Die Messungen sind von J. Duclaux (l. c.) ausgeführt worden.

Tab. 51.

Abhängigkeit des osmotischen Druckes verschiedener Kolloide von der Konzentration nach J. Duclaux

Eisenhydroxydsol			Kupferferrocyanür, koll.			Thorium-Hydroxydsol			Gummi arab.			Karamel.		
c	p	$\frac{p}{c}$	c	p	$\frac{p}{c}$	c	p	$\frac{p}{c}$	c	p	$\frac{p}{c}$	c	p	$\frac{p}{c}$
ca. 0.15 %	0.20 cm	ca. 1.4	3.3 %	0.75 cm	0.23	0.40 %	0.25 cm	0.6	0.88 %	19 cm	21.6	1.6 %	5.1 cm	3.2
„ 0.2 „	0.55 „	„ 2.7	5.5 „	1.6 „	0.29	0.56 „	0.56 „	2.3	2.96 „	75 „	25.3	25 „	19 „	7.6
„ 0.4 „	2.0 „	„ 5.0	7.7 „	2.8 „	0.36	0.97 „	0.97 „	4.8	7.1 „	224 „	31.5			
„ 0.8 „	7.0 „	„ 8.7	11.0 „	5.8 „	0.53	1.75 „	1.75 „	6.5						
„ 1.84 „	22.0 „	„ 12				2.70 „	2.70 „	9						
						4.03 „	4.02 „	10.7						
ca. 1.08 %	0.8 cm	0.7												
„ 2.04 „	2.8 „	1.4												
„ 3.05 „	5.6 „	1.8												
„ 3.35 „	12.5 „	2.3												
„ 8.36 „	22.6 „	2.5												

Nach W. Biltz und A. von Vegesack (l. c.) beträgt der osmotische Druck eines Eisenhydroxydsols von 0.165 % nach 4 Stunden bereits 3.74 cm, eines solchen von 0.173 % nach 5 Stunden erst 1.42 cm.

Wie man sieht, steigt hier das Verhältnis $\frac{p}{C}$ ganz gewaltig mit steigender Konzentration, im strikten Gegensatz zum Verhalten von Molekulardispersoiden, bei denen, soweit bisher beobachtet, bei höheren Konzentrationen stets eine Abnahme erfolgt. Daß für dieses Verhalten nicht die spezielle Methodik Duclaux' verantwortlich zu machen ist, geht aus den analogen, ebenfalls in die Tabelle eingetragenen Versuchen von W. Biltz und A. von Vegesack (l. c.) hervor.

Ein Beispiel für die relative Abnahme des osmotischen Druckes bei steigender Konzentration, wie eine solche für das Verhalten von konzentrierten Molekulardispersoiden typisch ist, haben B. Moore und H. Parker (l. c.) bei Natriumoleat-Lösungen gefunden. So gab eine 0.5%ige Lösung einen maximalen osmotischen Druck von 14.4 mm (bei 55°), während eine 3%ige Lösung einen solchen von 37.2 mm (bei 40°) zeigte. Die beiden Quotienten $\frac{p}{C}$ sind 288 und 124; es findet also bei einer sechsmaligen Konzentrationserhöhung ein Ansteigen des osmotischen Druckes nur auf das zirka 2½fache statt. Sodann aber zeigt Tab. 52, welche die äußerst sorgfältigen Versuche von E. W. Reid (l. c.) über den osmotischen Druck mehrmals umkristallisierter Hämoglobinlösungen enthält, einen besonders demonstrativen hierhergehörigen Fall.

Tab. 52.

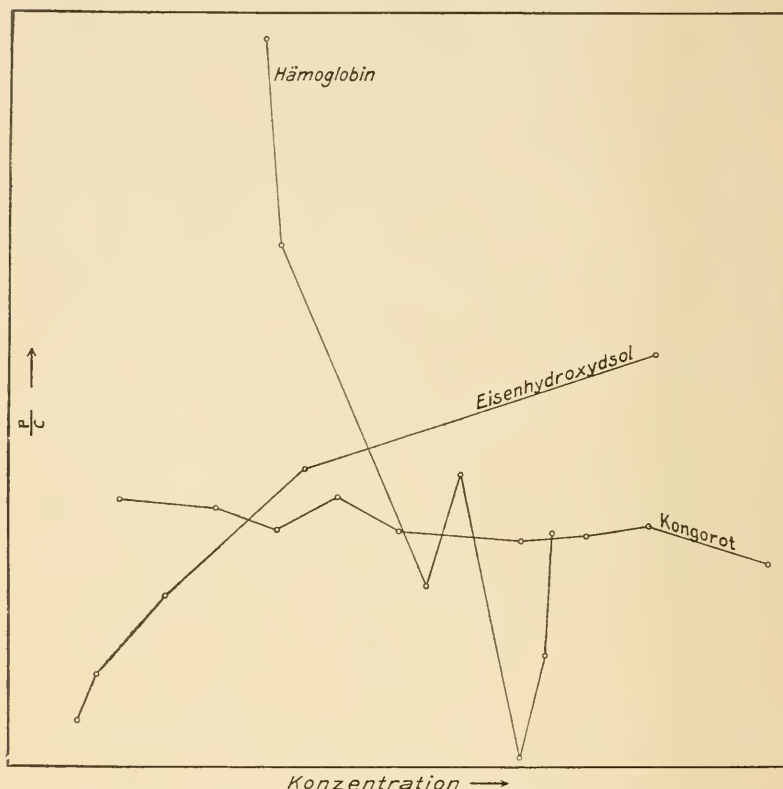
Abhängigkeit des osmotischen Druckes von Hämoglobinlösungen von der Konzentration (nach E. W. Reid.)

Konzentration	Temperatur	Osmot. Druck in mm Hg	Osmot. Druck pro 1% Hämoglobin $\frac{p}{C}$
2.76%	14.5°	12 mm	4.35
2.92	15	12	4.11
4.58	15	17	3.71
4.95	15	19	3.84
5.70	15	17	3.51
6.05	15	22	3.63
6.07	15	23	3.79

Sieht man von kleineren Unregelmäßigkeiten ab, so ist der Abstieg des Quotienten unverkennbar.

Am deutlichsten erscheint die Verschiedenheit dieser Konzentrationsfunktionen, wenn man die Variation des Quotienten

Fig. 53.



Abhängigkeit des Quotienten aus osmotischem Druck und Konzentration von der Konzentration in kolloiden Systemen.

$\frac{p}{c}$ mit der Konzentration graphisch darstellt. Dies ist (in willkürlichen Einheiten) in Fig. 53 geschehen. Man erkennt deutlich die drei verschiedenen Funktionstypen. .

Schließlich sei noch erwähnt, daß J. Duclaux (l. c., 1910) für den osmotischen Druck von Berliner Blau ein Minimum des Quotienten $\frac{p}{c}$ gefunden hat; allerdings erhebt dieser Forscher

selbst Bedenken gegen die Zuverlässigkeit gerade dieser Messungsreihe.[1])

Auf die theoretische Bedeutung dieser verschiedenen Konzentrationskurven wird noch weiter unten (siehe S. 317) zurückzukommen sein.

5. Einfluß der Temperatur auf den osmotischen Druck der Kolloide.

C. J. Martin (l. c.) und W. M. Bayliss (l. c.) geben für Eiweiß und Hämoglobin, resp. für Kongorot an, daß ihr osmotischer Druck geradlinig mit der Temperatur, also proportional der absoluten Temperatur variiert. Es gilt m. a. W. für diese Lösungen das Gay-Lussacsche Gesetz. Diesen Angaben stehen diejenigen von B. Moore und Roaf (l. c.), J. Duclaux (l. c.), W. Biltz und A. von Vegesack (l. c.) u. a. gegenüber, welche kein so regelmäßiges Verhalten feststellen konnten. So finden Moore und Roaf bei Gelatinelösungen, daß der osmotische Druck deutlich schneller zunahm als die absolute Temperatur. Ein ganz analoges Verhalten ergibt sich aus den Zahlen von Biltz und von Vegesack bei technischen Nachtblaulösungen, wie folgende Zusammenstellung in Tabelle 53 zeigt.

Tab. 53.

Einfluß der Temperatur auf den osmotischen Druck einer 3.49 norm. technischen Nachtblaulösung (nach W. Biltz und A. von Vegesack).

Temperatur t^0	T^0	Osmotischer Druck in cm p	$\frac{p}{T}$
0^0	273	6.21	0.022
25^0	298	10.81 *)	0.036
50^0	323	13.83	0.043
70^0	343	17.69	0.050

*) Mittel von 2 Versuchen.

Für Eisenhydroxydsol indessen findet J. Duclaux genau den entgegengesetzten Gang: und zwar nimmt mit steigender Temperatur der osmotische Druck nicht nur relativ, sondern sogar absolut ab, ein Verhalten, das wiederum ohne Analogie auf

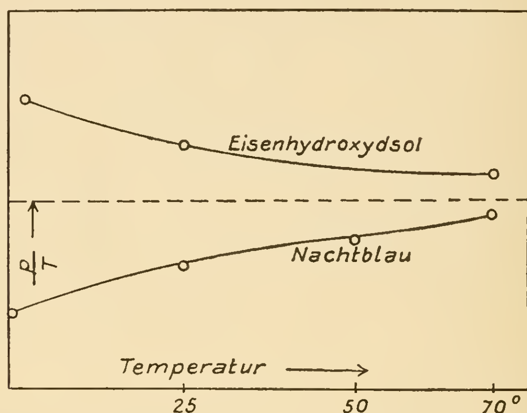
[1]) Auch die Messungen von W. Pfeffer für Gummi arabic. in Tab. 50, S. 297 zeigen übrigens ein Minimum für den Quotienten $\frac{p}{C}$.

molekulardispersem Gebiete steht. So ergab ein Sol folgende Zahlen:

Temperatur	2° (275)	25° (298)	70° (343)
Osmotischer Druck (cm)	22.9	21.3	20.9
$\frac{p}{T}$	0.083	0.071	0.061

Beistehende Fig. 54 veranschaulicht diese entgegengesetzt verlaufenden Temperaturfunktionen des osmotischen Druckes bei verschiedenen Kolloiden an der Hand der Variation von

Fig. 54.



Abhängigkeit des Quotienten aus osmotischem Druck und absoluter Temperatur von der Temperatur in kolloiden Systemen.

$\frac{p}{T}$ mit T. Die gestrichelte Linie stellt den idealen Fall der einfachen Proportionalität dar, wie er bei Molekulardispersoiden (wenigstens in erster Annäherung) gilt.

Schließlich sei noch erwähnt, daß B. Moore und Roaf (l. c.) sowie R. S. Lillie (l. c.) bei Gelatinelösungen interessante thermische Nachwirkungen oder sog. Hysteresis-Erscheinungen beobachten konnten. Eine vorher erhitzt gewesene Gelatinelösung zeigt noch längere Zeit nach der Abkühlung einen höheren osmotischen Druck, als wenn sie von vornherein längere Zeit bei der betreffenden Meßtemperatur oder aber bei noch niedrigerer Temperatur gehalten worden war. Folgende Tabelle 54 gibt ein solches Beispiel nach R. S. Lillie. Es geht aus ihr gleichzeitig hervor, daß der Unterschied zwischen vor-

gekühlter und vorgewärmter Gelatine sich mit der Zeit ausgleicht.

Tab. 54.

Einfluß der thermischen Vorgeschichte auf den osmotischen Druck einer 1%igen Gelatinelösung nach R. S. Lillie.

Alter der Lösungen	Osmot. Druck bei Zimmertemperatur in mm Hg Vorgekühlt mit Eis	Vorgewärmt bei 65—70°
1 Tag	5.0	6.4
5 Tage	5.0	5.3
2 Tage	4.9 (länger vorgekühlt)	6.0
1 Tag	5.7	6.2
1 Tag	5.6	6.0

Auch diese Erscheinung ist bei Molekulardispersoiden einstweilen unbekannt.

6. Einfluß von Zusätzen auf den osmotischen Druck von Kolloiden.

In der klassischen Theorie der moledispersen Lösungen wirkt ein Zusatz auf den osmotischen Druck eines gegebenen Systems rein additiv. Es addiert sich m. a. W. der von dem Zusatz ausgeübte Druck zu dem des Ausgangssystems hinzu, analog wie es das Verhalten von Gasgemischen zeigt. Allerdings bestehen auch hier bekanntlich Ausnahmen, und zwar ist in der Regel der berechnete osmotische Druck größer als der tatsächlich gefundene.

In kolloiden Systemen sind die Einflüsse von Zusätzen auf den osmotischen Druck viel verwickelter. Auch hier haben wir bei der Konzentrations- und Temperaturfunktion Beispiele für Abhängigkeiten, die nicht nur dem Verhalten der Molekulardispersoide nicht entsprechen, sondern auch untereinander die größten Gegensätze zeigen.

Untersucht können diese Einflüsse auf die Weise werden, daß man eine gleiche Zusatzkonzentration durch Mischen sowohl in der Innenflüssigkeit als auch in der Außenflüssigkeit herstellt. In der Tat sind auf diese Weise z. B. die besonders wichtigen Experimente von R. S. Lillie (l. c.) ausgeführt worden.

Betrachten wir zunächst den Einfluß der Elektrolyte und speziell den von Säuren und Alkalien auf den osmotischen

Druck, so finden wir bei verschiedenen Kolloiden Verminderungen wie Erhöhungen, ja in manchen Fällen bei ein und demselben Kolloid sowohl Verminderungen als auch Erhöhungen. Oft genügen außerordentlich kleine Mengen von H·- oder OH'-Ion zur Hervorbringung merklicher Effekte. So fällt schon z. B. der osmotische Druck sehr reinen (und hochdispersen) Kongorots nach W. M. Bayliss (l. c.) von 207 mm auf 120 mm, wenn man das Außenwasser des Osmometers (Leitfähigkeitswasser) durch mit Kohlensäure gesättigtes Wasser ersetzt. Stärkere Säuren wirken natürlich noch energischer. Im Gegensatz hierzu steigt der osmotische Druck bei Alkalizusatz, um nach Erreichung eines Konzentrationsmaximums wieder zu fallen. Bei Gelatinelösungen fand R. S. Lillie (l. c.) folgende in Tab. 55 teilweise wiedergegebenen Resultate.[1])

Tab. 55.

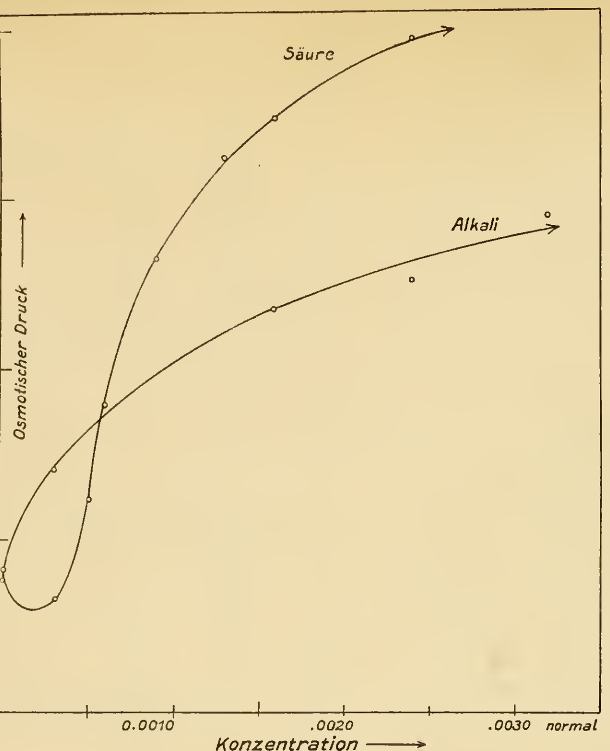
Einfluß von Säure und Alkali auf den osmotischen Druck von 1.5 %igen Gelatinelösungen (nach Versuchen von R. S. Lillie).

Einfluß von HCl		Einfluß von KOH	
Konzentration	Osmot. Druck in mm Hg	Konzentration	Osmot. Druck in mm Hg
0	8.2	0	7.9
n/3100 HCl	6.8	n/3100 KOH	14.1
n/2050	12 3	n/620	23.7
n/1550	17.9	n/412	25.1
n/1024	26.5	n/310	29.0
n/770	32.4		
n/620	34.9		
n/412	39.3		

Bei Säure zeigt sich also bei sehr kleiner Konzentration ein zwar nicht hohes, aber, wie weitere Versuche von R. S. Lillie lehrten, deutlich reproduzierbares Minimum des osmotischen Druckes. Bei den höheren Konzentrationen findet dagegen ein starker Anstieg des osmotischen Druckes statt, der bei den angegebenen Konzentrationen zunächst stetig zunimmt. Allerdings hält es R. S. Lillie selbst für wahrscheinlich, daß bei noch höheren Konzentrationen wieder ein Abfall zu beobachten sein wird. Bei Alkali ist innerhalb der gewähl-

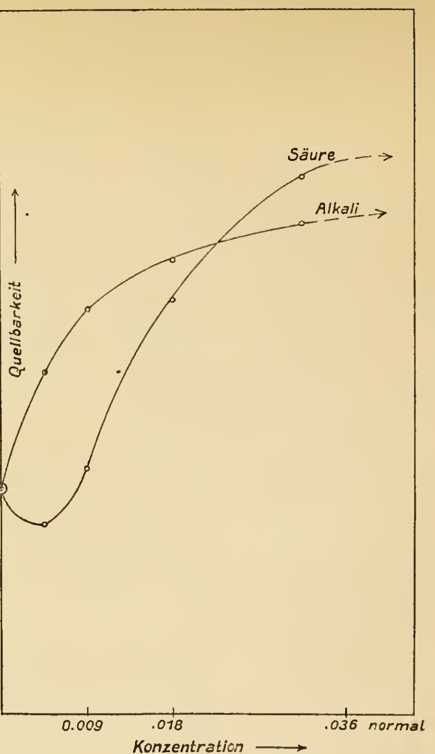
[1]) Siehe auch die analogen Resultate bei Hämoglobinlösungen von H. E. Roaf (l. c.).

Fig. 55.



Einfluß von Säure und Alkali auf den osmotischen Druck einer 1.5 %igen Gelatinelösung (nach Versuchen von R. S. Lillie).

Fig. 56.



Einfluß von Säure und Alkali auf die Quellbarkeit von Gelatineplatten (nach Versuchen von Wo. Ostwald).

ten Konzentrationen nur ein Anstieg des osmotischen Druckes zu verzeichnen.

Fig. 55 veranschaulicht diese Variation des osmotischen Druckes von Gelatinelösungen mit der Konzentration der zugesetzten Säure und Base.

Im Gegensatz zu den Befunden bei Gelatine wird der osmotische Druck von Hühnereiweißlösungen durch Zusatz von H' und OH'-Ion stets verringert. Dies zeigt Tabelle 56.

Tab. 56.

Einfluß von Säure und Alkali auf den osmotischen Druck von 1.5%igen Hühnereiweißlösungen (nach Messungen von R. S. Lillie).

HCl		KOH	
Konzentration	Osmot. Druck in mm Hg	Konzentration	Osmot. Druck in mm Hg
0	25 6	0	25.6
n/3100 HCl	20.7	n/3100 KOH	24.1
n/1240	11.5	n/1240	22 6
n/620	14.1	n/620	20.2
n/412	20.4	n/412	18 0
n/310	22.2	n/310	17.9

Allerdings zeigt sich bei Säure wiederum ein ausgesprochenes Minimum, so daß der Typus der Kurve wenigstens für Säureeiweiß doch nicht so fundamental verschieden von der Kurvenform der Säuregelatine erscheint.

Für den mannigfaltigen Einfluß der Salze seien folgende Beispiele gegeben. Das technische Nachtblau enthält eine recht beträchtliche Menge beigemengter Elektrolyte. Entfernt man letztere durch Dialyse, so steigt der osmotische Druck des Nachtblaus, wie aus folgender Tabelle hervorgeht.

Tab. 57.

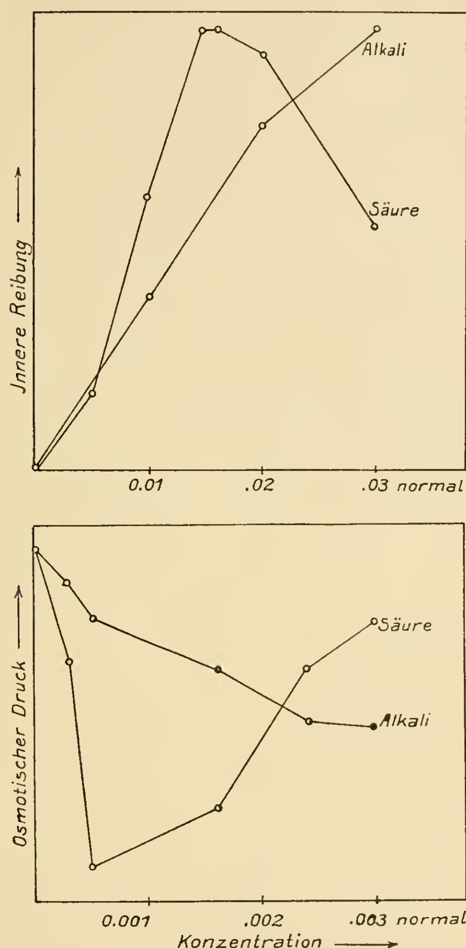
Osmotische Drucke von gereinigtem und stark elektrolythaltigem Nachtblau (nach Versuchen von W. Biltz und A. v. Vegesack).

Gereinigtes Kolloid		Elektrolythaltiges Kolloid	
Konzentration	Osmot. Druck in cm	Konzentration	Osmot. Druck in cm
1.30	5.81	1.20	4.72
1.74	12.70	1.58	5.10
2.17	16.64	1.60	5.31
2.61	21.99	1.96	6.24
3.04	20.24	2.36	7.90
3.91	25.32	2.73	9.42
4.34	32.18	3.49	11.19
5.21	37.24	5.76	14.10
6.08	43.94	6.12	20.81

Analoge Resultate fand W. M. Bayliss (l. c.) für Kongorot.

Besonders eingehend ist wiederum das Verhalten von Gelatine- und Eiweißlösungen gegenüber Salzzusätzen untersucht worden (B. Moore und Mitarbeiter, R. S. Lillie usw.). Aus

Fig. 57.

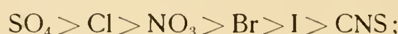


Abhängigkeit der innern Reibung (obere Figur) und des osmotischen Druckes (untere Figur) bei Eiweißlösungen von der Konzentration zugesetzter Säuren und Alkalien (nach Versuchen von Wo. Pauli und Mitarbeitern und R. S. Lillie).

In der obern Figur konnten für Alkalieiweiß nicht die absoluten Werte der innern Reibung, sondern nur die prozentuale Reibungserhöhung eingetragen werden.

den Resultaten des letzteren Forschers ergeben sich folgende allgemeinere Regeln:

Der Zusatz von Salzen bringt stets einen Abfall des osmotischen Druckes der genannten Kolloide hervor. Der Grad dieses Abfalls variiert einerseits mit der Konzentration, andererseits mit der Natur von Anion und Kation. Im allgemeinen verursachen die Neutralsalze der Alkalimetalle den geringsten Abfall, die Salze der Erdalkalien einen etwas stärkeren und die Schwermetallsalze den stärksten, wennschon die letzteren bezüglich ihres Wirkungsgrades weit untereinander variieren. Die Reihenfolge der Anionen (bei gleichem Kation) in bezug auf ihre herabsetzende Wirkung ist (im Mittel)



$$SO_4 > Cl > NO_3 > Br > I > CNS;$$

die entsprechende Kationenreihe ist ungefähr

Schwermetalle > Erdalkalien > Alkalimetalle.

Folgende Tabelle 58 gibt einige der experimentellen Unterlagen für diese Schlüsse. Es muß hervorgehoben werden, daß für eine eingehendere Prüfung der vorstehenden Regeln das Zahlenmaterial der Originalarbeit herangezogen werden muß, namentlich da die Versuche untereinander beträchtlich abweichen.

Tab. 58.

Einfluß von Salzen auf den osmotischen Druck von Kolloiden (nach Versuchen von R. S. Lillie).

Alkalisalze				Erdalkalisalze			
1,25% Albumin		1,25% Gelatine		1,25% Albumin		1,25% Gelatine	
Konz.	Osmot. Dr. in mm Hg	Konz.	Osmot. Dr. in mm Hg	Konz.	Osmot. Dr. in mm Hg	Konz.	Osmot. Dr. in mm Hg
0	21,6	0	7,9	0	21,5	0	5,9
m/24 Na Cl	5,0	m/24 K Cl	3,3	m/96 $Mg Cl_2$	7,3	m/96 $Mg Cl_2$	3,2
„ Na Br	4,6	„ K Br	3,7	„ $Ca Cl_2$	7,6	„ $Ca Cl_2$	2,7
„ Na J	4,[illegible]	„ K [illegible]	3,7	„ $Sr Cl_2$	7,2	„ $Sr Cl_2$	3,1
„ $Na NO_3$	4,8	„ $K NO_3$	3,5	„ $Ba Cl_2$	7,6	„ $Ba Cl_2$	2,7
„ Na CNS	5,3	„ $K ClO_3$	3,7				
„ $Na_2 SO_4$	4,0	„ $K BrO_3$	3,6				
		„ K CNS	3,75				
		„ $K_2 SO_4$	2,9				
		„ $K COOCH_3$	3,4				
		„ $K_2 C_2O_4$	3,4				

[1]) Siehe ähnliche Resultate bei Hämoglobinlösungen in den Arbeiten von H. E. Roaf (l. c.).

Schwermetallsalze				Einfluß verschiedener Kationen bei gleichem Anion			
1,25% Albumin		1,25% Gelatine		1,25% Albumin		1,25% Gelatine	
Konz.	Osmot. Dr. in mm Hg	Konz.	Osmot. Dr. in mm Hg	Konz.	Osmot. Dr. in mm Hg	Konz.	Osmot. Dr. in mm Hg
0	21,5	0	5,4	0	20,8	0	5,4
m/96 $MnCl_2$	6,9	m/192 $CoCl_2$	2,0	m/48 LiCl	5,4	m/48 SiCl	2,9
„ $CoCl_2$*	5,6	„ $CuCl_2$	3,3	„ NaCl	5,6	„ NaCl	2,6
„ $CdCl_2$*	4,1			„ KCl	5,9	„ KCl	2,4
„ $Pb(NO_3)_2$*	2,8			„ NH_4Cl	4,5	„ NH_4Cl	2,6
„ $CuCl_2$*	1,6						

* Es entsteht ein Niederschlag.

Den ebenfalls noch recht kompliziert erscheinenden Einfluß der Konzentration der Salze demonstrieren Fig. 58 und 59, in denen die Variation der osmotischen Druckabnahme mit der Konzentration des Zusatzes dargestellt worden ist. Das diesen Figuren zugrunde liegende Zahlenmaterial ist im Original (l. c. S. 150ff.) einzusehen.

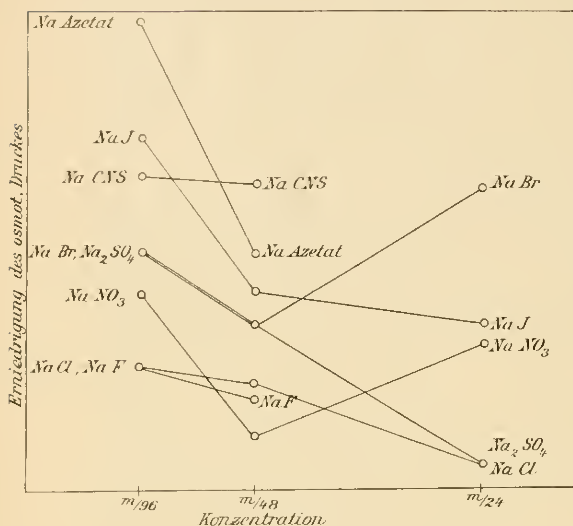
Es ist von Interesse, das Verhalten der beiden gewählten Kolloide gegenüber denselben Zusätzen zu vergleichen. Während bei den Alkalisalzen ungefähr eine Übereinstimmung besteht (Cyanide verringern in beiden Fällen am wenigsten, Sulfate in beiden Fällen am stärksten), tritt beim Vergleich der anderen Reihen in Tab. 58 ein sehr interessantes gegensätzliches Verhalten von Eiweiß und Gelatine zutage. So wirken auf Eiweiß von den Erdalkalisalzen $SrCl_2$ und $MgCl_2$ am stärksten, $CaCl_2$ und $BaCl_2$ am schwächsten erniedrigend; genau die umgekehrten Wirkungen sehen wir bei der Gelatinelösung. Von den Schwermetallsalzen wirkt auf Eiweiß $CuCl_2$ wesentlich stärker als $CoCl_2$; genau das Umgekehrte findet bei Gelatine statt. Bei den Kationeneinflüssen ist diese Umkehrung nicht so ausgesprochen.

Der Grund für diesen Gegensatz liegt, wie man aus den Untersuchungen von S. Posternak[1]), Wo Pauli[2]) und insbesondere R. Hoeber[3]) folgern kann[4]), in der entgegengesetzten Reaktion der beiden gewählten Kolloide. Das frische

[1]) S. Posternak, Ann. de l'Inst.-Pasteur 15, 85 (1901).
[2]) Wo. Pauli, Hofmeisters Beitr. 5, 27 (1903).
[3]) R. Höber, ibid. 11, 35 (1907).
[4]) Siehe auch Teil III, Kap. „Stöchiometrie der Zustandsänderungen.“

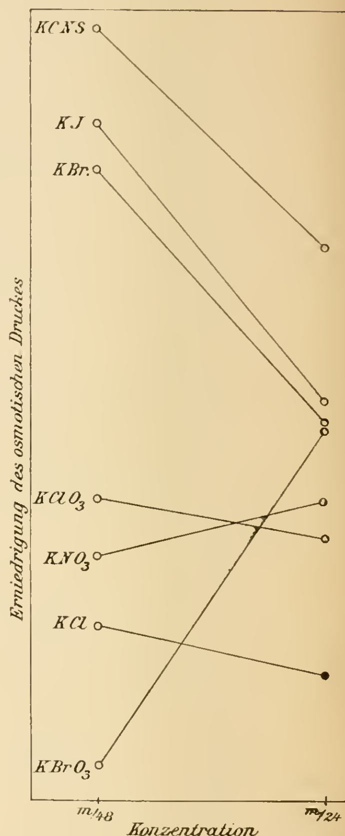
(native) Hühnereiweiß, welches R. S. Lillie verwandte, reagiert schwach alkalisch, die im Handel erhältliche Gelatine wohl ohne jede Ausnahme sauer. Nun haben wir aber bereits in § 25 bei Besprechung des Einflusses der Salze auf die

Fig. 58.



Einfluß von Salzen auf den osmotischen Druck von Gelatine (nach R. S. Lillie).

Fig. 59.



Einfluß von Salzen auf den osmotischen Druck von Albumin (nach R. S. Lillie).

innere Reibung der Eiweißstoffe Gelegenheit gehabt, auf den großen Unterschied hinzuweisen, den der Zusatz eines Salzes auf ein „Säure"- oder „Alkali"-Eiweiß in bezug auf die Änderung dieser Eigenschaft hat. Es ist offenbar von großem Interesse, daß auch die Osmose kolloider Systeme

von der sauren oder alkalischen Reaktion des Kolloids in einem so hohen Maße abhängig ist. —

Eine weitere interessante Erscheinung bei der Einwirkung von Elektrolyten auf den osmotischen Druck der genannten Kolloide ist das Vorhandensein von „Hysteresis" auch hier (siehe über die entsprechende Temperaturnachwirkung S. 303). Wechselt man z. B. die Außenflüssigkeit bei einem osmotischen Versuch mit Gelatine + Säure aus mit reinem destillierten Wasser, so fängt die Flüssigkeitssäule allmählich wieder zu sinken an. Indessen dauert dieses Absinken tage-, unter Umständen wochenlang, ehe der osmotische Druck der reinen Gelatine erreicht wird, obgleich man durch häufigen Wasserwechsel sehr viel schneller die rasch dialysierende Säure aus dem Osmometer entfernen kann (R. S. Lillie). Auch diese Langsamkeit in der Einstellung des osmotischen Gleichgewichts oder vielleicht prägnanter, diese Asymmetrie der Einstellungsgeschwindigkeit ist eine bei der Osmose von Molekulardispersoiden nicht bekannt gewordene Erscheinung.

Was den Einfluß von Nichtelektrolyten anbetrifft, so ist er nach unserer bisherigen Kenntnis gering, wennschon eine eingehendere Untersuchung auch hier zweifellos deutliche und interessante Unterschiede wird feststellen können. Nachfolgende Tabelle 59 zeigt einige Resultate von R. S. Lillie (l. c.), bei denen nur kleine sowohl positive wie negative Unterschiede auftreten. Doch ist es einigermaßen selbstverständlich, daß z. B. größere Mengen von Alkohol, Azeton usw. ausgesprochene Herabsetzungen des osmotischen Druckes der genannten Kolloide zur Folge haben werden.

Tab. 59.

Einfluß von Nichtelektrolyten auf den osmotischen Druck von Kolloiden (nach Versuchen von R. S. Lillie).

Hühnereiweiß			
1.25%		1.6%	
Zusatz	Osm. Druck in mm Hg	Zusatz	Osm. Druck in mm Hg
0	22.4	0	29.4
m/6 Rohrzucker	21.5	m/6 Glycerin	29 5
m/6 Dextrose	21.8	m/6 Harnstoff	27.9

Gelatine 1.25%

Zusatz	Osm. Druck in mm Hg	Zusatz	Osm. Druck in mm Hg
0	6.2	0	5.5
m/6 Rohrzucker	6.6	m/6 Dextrose	5.7
m/6 Dextrose	5.8	m/6 Glycerin	5.6
m/6 Glycerin	5.9	m/6 Harnstoff	6.6
m/6 Harnstoff	7.3		

7. Zur Theorie des osmotischen Druckes bei Kolloiden.

In der klassischen Theorie der Osmose molekulardisperser Systeme, die auf Grund der Versuche von W. Pfeffer (l. c.) bekanntlich von J. H. van't Hoff begründet wurde, spielt als Maß für die Größe des osmotischen Druckes neben der Temperatur einzig und allein die absolute Konzentration, d. h. die Zahl der Moleküle (oder allgemeiner: dispersen Teilchen) in der Volumeinheit eine Rolle. Direkt proportional der Molekülzahl und ebenfalls direkt proportional der absoluten Temperatur ergibt sich die Größe des osmotischen Druckes. Im Falle der Elektrolyte, bei denen ein Grammolekül im Einheitsvolum einen höheren osmotischen Druck gab, als berechnet werden konnte, lehrte Sv. Arrhenius eine Spaltung der Moleküle in Ionen. In andern Fällen, in denen namentlich bei höheren Konzentrationen die beobachteten osmotischen Drucke hinter den berechneten zurückblieben, nahm man Assoziationen, Polymerisationen usw. der einzelnen Molekel zu größeren Aggregaten an, ev. unter Mitwirkung des Dispersionsmittels (Solvate usw.). Stets aber reduzierte man die beobachteten Unregelmäßigkeiten auf eine Vermehrung oder Verminderung der tatsächlich vorhandenen Molekeln (und Ionen), verglichen mit ihrer berechneten Anzahl. Man hat in dieser wohlausgebauten klassischen Theorie der molekulardispersen Lösungen anscheinend ausschließlich die Zahl der Molekel, wenn vielleicht auch nicht als die einzige, so doch unzweifelhaft als die weitaus wichtigste Variable angesehen, deren geeignete Variation in Zweifelsfällen die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung wiederherstellen mußte.

Versucht man die Erscheinungen der Osmose disperser Systeme von etwas allgemeineren Gesichtspunkten und speziell

im Zusammenhang mit den anderen Bewegungserscheinungen in dispersen Systemen (Brownsche Bewegung, Diffusion usw.) zu betrachten, so fällt sofort auf, daß einige weitere Variabeln in der klassischen Theorie der Osmose nicht in Betracht gezogen werden, die bei den andern genannten Erscheinungen eine große Rolle spielen. Dies sind einerseits der Dispersitätsgrad, andererseits die Formart der dispersen Phase und die mit ihr zusammenhängenden Eigenschaften wie Hydratationsgrad usw. Nach der klassischen Theorie der Osmose ist es völlig gleichgültig, wie groß z. B. die dispersen Teilchen sind, ob es sich um molekular- und iondisperse Phasen oder um grobe Dispersionen handelt, und ebenso kommt die Formart der dispersen Phase nicht in Frage, und ihr Hydratationsgrad z. B. nur insoweit, als durch den Hydratationsprozeß dem Lösungsmittel ein Teil entzogen und die molekulare Konzentration hierdurch vergrößert wird. Wird nur ein und derselbe Stoff in einem gegebenen Dispersionsmittel in Betracht gezogen, so verhält sich jedes beliebig große und beschaffene Teilchen wie ein Molekül. Bringt man N, d. h. die Avogadrosche Zahl solcher Teilchen in das Einheitsvolum, so übt das System auch den osmotischen Einheitsdruck aus usw.

Es ist nun offensichtlich, daß diese Annahme der Unabhängigkeit des osmotischen Druckes speziell vom Dispersitätsgrad für die Theorie der Osmose nicht maximal disperser Systeme, also z. B. kolloider Lösungen unzureichend ist. Denn es hieße die wichtigsten Beziehungen zwischen Osmose, Diffusion und Brownscher Bewegung leugnen, wenn man die Unabhängigkeit des osmotischen Druckes vom Dispersitätsgrad des betr. Systems annehmen und die verhältnismäßig kleinen Drucke auf die geringen „molaren" Konzentrationen der kolloiden Phase zurückführen wollte. Ebenso sicher wie hochdisperse Phasen auch unabhängig von ihrer Konzentration eine höhere Brownsche Bewegungsgröße und einen höheren Diffusionskoeffizienten haben, ebenso bestimmt muß unter sonst konstanten Bedingungen die osmotische Fähigkeit eines gegebenen Systems zunehmen mit steigendem Dispersitätsgrad. Es kann m. a. W. nur eine solche Theorie Gültigkeit für die osmotischen Erscheinungen aller dispersen Systeme, einschließlich der Kolloide und groben Dispersionen

haben, welche neben Konzentration und Temperatur auch den Dispersitätsgrad des Systems als Variable enthält.

Es ist nun keineswegs schwierig, für diese zunächst theoretisch abgeleitete Forderung das experimentelle Beweismaterial beizubringen. Im Gegenteil wird demjenigen, welcher sich Rechenschaft abzulegen sucht über die erstaunliche Empfindlichkeit des osmotischen Druckes der Kolloide gegenüber den allerverschiedensten Einflüssen, der Gedanke sehr nahe liegen, daß hierfür die Variationen der für Kolloide typischen Variablen, Variationen des Dispersitätsgrades und der Formart der dispersen Phase verantwortlich zu machen sind. Mit demselben Rechte, mit dem z. B. die Variationen der inneren Reibung von Kolloiden unter dem Einflusse aller möglicher Faktoren auf „Zustandsänderungen" zurückgeführt wurden, müssen auch die überaus ähnlichen Wirkungen auf den Wert des osmotischen Druckes so erklärt werden.

Sehr deutlich zeigt sich der Einfluß speziell des Dispersitätsgrades auf den osmotischen Druck z. B. beim Kongorot. W. M. Baylíß (l. c.) stellte ein besonders reines und vor allen Dingen besonders hochdisperses Kongorot her, indem er dasselbe aus der freien blauen Kongosäure erst im Osmometer durch Hineindiffundieren von NaOH entstehen ließ.[1]) Während die blaue Kongosäure ein ausgesprochenes Kolloid ist, welches sich z. B. ultramikroskopisch ohne Schwierigkeiten auflösen läßt, zeigt das auf die geschilderte Weise hergestellte Kongorot sich nicht deutlich ultramikroskopisch heterogen. Wohl aber wird es dies sofort, sobald nur Spuren von Elektrolyten zugesetzt werden; bereits die Kohlensäure der Luft genügt hierzu. Vollkommen parallel aber mit diesen Erscheinungen fällt der osmotische Druck des Systems. Alle Faktoren, welche eine Dispersitätserniedrigung veranlassen, wie Elektrolyte, Alter, aber auch mechanische Vorbehandlung wie Schütteln etc., setzten den osmotischen Druck herab. Bei entgegengesetzten Vorgängen, z. B. bei der Erhöhung des osmotischen Druckes einer gewöhnlichen Kongorotlösung durch Alkalizusatz, kann man direkt unter dem Ultramikroskop beobachten, wie das ultramikroskopisch heterogene Gebilde zu einem optisch homogenen wird.

[1]) Siehe das ähnliche Verhalten z. B. der frisch hergestellten Kieselsäure (S. 282).

Weiterhin gehört hierher die von J. Duclaux[1]) gefundene Tatsache, daß der osmotische Druck eines roten Goldhydrosols sehr merklich größer ist als der eines blauen. Wir haben aber verschiedene Gründe zur Annahme, daß blaue Goldsole weniger dispers sind als rote (siehe Kap. 7, Optische Erscheinungen).

Noch deutlicher wird vielleicht die hier vertretene Auffassung, nach welcher die Zustandsänderungen, im Speziellen die Variationen von Dispersitätsgrad und Formart eines Kolloids von wesentlicher Bedeutung für die erhaltenen osmotischen Drucke sind, demonstriert durch die außerordentlich engen Analogien, die zwischen den osmotischen Erscheinungen bei Kolloiden und den Eigentümlichkeiten ihrer inneren Reibung und — Quellung bestehen. Die ersteren wurden in § 25 besprochen, auf die Vorgänge der Quellung kann ausführlich erst in Teil III eingegangen werden. Wie eng verwandt aber diese Vorgänge miteinander sind, geht nicht nur aus der Aufzählung hervor, daß Faktoren wie Alter, thermische Vorgeschichte, mechanische Vorbehandlung sowohl bei der inneren Reibung und Quellung als auch der Osmose eine völlig analoge Rolle spielen, sondern insbesondere daraus, daß die Wirkung von Zusätzen zuweilen bis in die Einzelheiten eine gleichartige, nämlich spiegelbildliche ist. Dies geht z. B. mit großer Deutlichkeit aus der Gegenüberstellung des Einflusses von Säure und Alkali einmal auf den osmotischen Druck nach R. S. Lillie, andererseits auf die innere Reibung von Eiweißlösungen (Wo. Pauli usw.) hervor (siehe S. 212ff.). Noch frappanter ist vielleicht die Gegenüberstellung der Säure- und Alkaliwirkungen einmal auf den osmotischen Druck 1.25%iger Gelatinelösungen (nach R. S. Lillie), andererseits auf die Quellung von festen Gelatinescheiben (nach Wo. Ostwald[2])). Hier ist die Übereinstimmung (siehe Fig. 55 und 56, S. 305) bis in die Einzelheiten nachweisbar.[3]) Man vergleiche übrigens auch die S. 209 wieder-

[1]) J. Duclaux, Compt. rend. 148, 295 (1909); über die besondere Methodik dieses Autors zur Bestimmung des hier gemeinten osmotischen Druckes siehe die zit. Arbeit sowie Koll.-Zeitschr. 3, 134 (1908).

[2]) Wo. Ostwald, Pflügers Arch. 108, 563 (1905).

[3]) Das Säure-Minimum liegt bei R. S. Lillie bei ziemlich genau 10 mal kleineren Konzentrationen als bei den Quellungsversuchen nach Wo. Ostwald. Da aber die Konzentration des letzteren Minimums praktisch identisch ist mit der Konzentration des Viskositätsmaxi-

gegebenen Einflüsse derselben Zusätze auch auf die Viskosität von Gelatinelösungen.

In der Tat ist die Verwandtschaft zwischen Osmose und Quellung auch von theoretischen Gesichtspunkten aus sehr eng. An die Stelle der selektiv permeablen Wand tritt hier die Struktur der quellbaren Stoffe, die es verhindert, daß eine Bewegung der dispersen Phase in das Dispersions- oder Quellungsmittel hinein stattfindet. Der zu einer möglichst homogenen räumlichen Verteilung von quellendem Stoff und Quellungsmittel führende Vorgang ist aber nur dann möglich, wenn die Struktur und damit insbesondere die spezifische Oberfläche des quellbaren Körpers, seine Formart usw. sich gleichzeitig ändern, unter der Voraussetzung, daß der räumliche Zusammenhang beider Phasen selbst gewahrt bleibt. Wird dieser Zusammenhang zerstört, z. B. durch Erhöhung der Temperatur über einen gewissen kritischen Wert, so tritt an Stelle der Quellung kolloide Lösung ein. Neben diesen weitgehenden Analogien zwischen kolloider Osmose und Quellung überhaupt (sowie zwischen osmotischem und Quellungsdruck) besteht aber zwischen beiderlei Vorgängen der charakteristische Unterschied, daß bei der Quellung eine radikale Zustandsänderung, eine Vergrößerung des Dispersitätsgrades des quellenden Gebildes stattfindet, während die spezifische Oberfläche usw. der dispersen Phase bei den osmotischen Vorgängen molekulardisperser Systeme konstant bleibt, und nur das Verhältnis von Teilchenzahl und Volum geändert wird. Dagegen stimmen Quellung und Osmose kolloider Systeme auch in letzterem Punkte überein, und man kann zweifellos die Osmose kolloider Lösungen in vielen Fällen etwa als eine „Quellung von Flüssigkeiten" im Gegensatz zu der gewöhnlichen Quellung fester Körper bezeichnen.

Man könnte nun z. B. bei dem enormen Einfluß von Säure und Alkali auf den osmotischen Druck usw. daran denken, die klassische Auffassung der Osmose hier dadurch zu retten, daß

---

mums verdünnter Gelatinelösung nach P. von Schroeder (siehe S. 208) und außerdem völlig übereinstimmt mit dem Säuremaximum bei Eiweißlösungen (siehe H. Handowsky, Koll.-Zeitschr. 7, 192, 1910), so erscheint es nicht ausgeschlossen, daß bei Lillie ein Druck- oder Messungsfehler im Betrage 1:10 vorliegt.

man eine Erhöhung der molekularen Konzentration der Eiweißteilchen z. B. durch hydrolytischen Zerfall derselben annimmt. Tatsächlich führt aber eine nähere Prüfung dieses Gedankens zu genau dem entgegengesetzten Resultat, da, wie Wo. Pauli[1]) hervorhebt, schon St. Bugarsky und L. Liebermann zeigen konnten, daß z. B. die beobachtete Gefrierpunktserniedrigung von Säure- und Alkali-Eiweißmischungen wesentlich niedriger war, als sich aus der Summe der entsprechenden Wirkungen von Eiweiß und Zusätzen berechnen läßt. Es findet also im Gegenteil eine Verringerung der molekularen Konzentration statt, sei dies durch chemische oder durch adsorptive gegenseitige Bindung von Eiweiß und Elektrolyt. Wohl aber veranlaßt Zusatz von Alkali und Säure, wie bereits oben anläßlich der Besprechung der Viskosität ausgeführt wurde (siehe S. 214), die Bildung von Eiweißionen, welch letztere bedeutend mehr Wasser zu binden imstande sind als neutrale Eiweißteilchen. Durch diese vermehrte Wasserbindung werden aber gleichzeitig auch die ursprünglich relativ wenig emulsoiden Eigenschaften des Systems gewaltig gesteigert, wie z. B. aus der großen Vermehrung der inneren Reibung, die Unempfindlichkeit gegen Aussalzwirkungen in diesem Zustande (siehe das Kapitel über Koagulation, Teil III) usw. hervorgeht.

Weiterhin werden sich mit großer Wahrscheinlichkeit auch die so merkwürdig verschiedenen Wirkungen der Konzentration und Temperatur auf den osmotischen Druck der Kolloide auf Wechselwirkungen der verschiedenen Formen von Zustandsänderungen zurückführen lassen. So sei daran erinnert, daß zuweilen der Dispersitätsgrad sowohl wie die Formart der dispersen Phase eine direkte Funktion der Konzentration (und Temperatur) ist, wie in § 6, S. 39 eingehend besprochen wurde. Nimmt aber z. B. der Dispersitätsgrad ab mit steigender Konzentration, wie dies etwa bei Seifenlösungen sicher der Fall ist, so muß entsprechend den obigen Erwägungen auch der (relative) osmotische Druck abnehmen, wie das in der Tat hier und bei Hämoglobin gefunden wurde (siehe Tab. 52, S. 299). Analoge Betrachtungen gelten für die verschiedenen Temperatur-

---

[1]) Wo. Pauli, Pflügers Arch. 1910, Festschr. f. E. Hering. — Prof. Pauli war so freundlich, dem Verfasser bereits die Korrekturbogen dieser Arbeit zur Verfügung zu stellen

funktionen des osmotischen Druckes in verschiedenen Systemen. Speziell bei den zu den komplexen Dispersoiden gehörigen Emulsoiden können sehr mannigfaltige und einander entgegengesetzte Wirkungen theoretisch konstruiert werden, namentlich wenn man noch die Variation des elektrischen Zustandes mit in Betracht zieht, während man bei den einförmigeren Suspensoiden von vornherein ein regelmäßigeres Verhalten erwarten kann, wie dies für das Verhalten mancher, in großer Verdünnung zweifellos suspensoiden Farbstoffe (Kongorot, Benzopurpurin usw.) tatsächlich auch festgestellt worden ist (W. M. Bayliss, l. c.; W. Biltz und A. von Vegesack, l. c., usw.). Es erscheint kaum zweifelhaft, daß die Aufgabe der künftigen Forschung eher darin bestehen wird, die genauere Art der betr. kolloiden Zustandsänderung näher zu präzisieren, als überhaupt die Frage zu erwägen, ob die Erklärung der beobachteten Eigentümlichkeiten der klassischen Theorie der Osmose widerspricht oder nicht.

Zusammengefaßt besagen diese Erörterungen, daß der osmotische Druck der meisten Kolloide keineswegs eine nur von der Teilchenzahl pro Volumeinheit abhängige Größe ist, sondern vielmehr stark variiert entsprechend den Zustandsänderungen dieser Systeme, also insbesondere entsprechend den Variationen des Dispersitätsgrades und der Formart der dispersen Phase. Der Wert des osmotischen Druckes ist also bei Kolloiden eine viel komplexere Größe als bei molekulardispersen Systemen und kann nicht ohne weiteres mit letzterer identifiziert werden. Besonders aber erscheint es aus den genannten Gründen unmöglich, absolute Werte für den osmotischen Druck kolloiddisperser Systeme zu bestimmen. Zum wenigsten gilt letztere Einschränkung für alle emulsoiden und komplexen Dispersoide, während bei suspensoiden Systemen einfachere Beziehungen, die denen molekulardisperser ähneln, zu gelten scheinen (siehe auch nächsten Abschnitt). Vielleicht wird die zukünftige Forschung es sogar zweckmäßiger finden, den Begriff der Osmose für Molekulardispersoide zu reservieren, und für die entsprechenden Erscheinungen bei kolloiden und grob dispersen Systemen einen andern Namen, etwa Hydratation (Solvation) usw., zu wählen, der die wichtigen Unterschiede zwischen beiderlei Phänomenen stets im Auge zu behalten gestattet.

8. Bestimmung des „Molekulargewichtes" kolloider Systeme auf osmotischem Wege.

Bekanntlich kann man aus der Größe des osmotischen Druckes einer molekulardispersen Lösung das Molekulargewicht des gelösten Stoffes gemäß folgender Gleichung bestimmen:

$$M = (22 \cdot 4 \times 760) \cdot \frac{c \cdot T_1}{p \cdot T_0}$$

worin M das gesuchte Molekulargewicht, 22.4 der „normale" osmotische Druck eines Grammoleküls molekulardispers gelösten Stoffes bei 0^0, c die Konzentration (in %), p der beobachtete osmotische Druck in mm Hg, T_1 die beobachtete absolute Temperatur und $T_0 = 273$ ist. Seit der Aufstellung dieses Gesetzes von J. H. van 't Hoff haben nun die meisten Forscher, welche den osmotischen Druck von Kolloiden maßen, auch die „Molekulargewichte" entsprechend der angegebenen Formel zu bestimmen gesucht. In der Tat fehlen nur wenigen experimentellen Arbeiten über den osmotischen Druck der Kolloide die Tabellenspalten, in welchen die „Molekulargewichte" des betreffenden Kolloids, berechnet aus seinem osmotischen Drucke, stehen. Es könnte daher eine außerordentlich große Zahl von auf diese Weise berechneten Beispielen der Molekulargewichte kolloider Stoffe angeführt werden.

Das Auffälligste an solchen „Molekulargewichten" kolloider Systeme ist einerseits der große absolute Wert des berechneten Wertes, andererseits die außerordentliche Variabilität desselben unter den allerverschiedensten Umständen. Der erstere Umstand erscheint angesichts der kleinen absoluten Werte der osmotischen Drucke chemisch einfacher Kolloide selbstverständlich, der zweite Umstand, die Variabilität des Molekulargewichtes unter verschiedenen Bedingungen, ist aber, streng genommen, eine contradictio in adjecto, da das Molekulargewicht ja definitionsgemäß eine Konstante sein soll. Nun ist auch bei molekulardispersen Lösungen häufig eine Abweichung des aus den osmotischen Druckmessungen abgeleiteten Molekulargewichtes von dem aus der Analyse berechneten, und weiterhin eine Variation desselben mit der Konzentration beobachtet worden. Es gilt m. a. W. auch hier nicht stets die von der Theorie geforderte einfache Proportionalität zwischen osmotischem Druck und Konzentration. Ja W. M. Bayliss (l. c. 1910) führt das extreme Beispiel an, daß das Molekulargewicht von Alkohol

gelöst in Benzol innerhalb der Konzentrationen 0.494 bis 14.63 % von 50 auf 208, also auf das Vierfache steigt. Es muß nun den Forschern auf dem Gebiete der molekulardispersen Lösungen selbst überlassen werden, in welcher Weise sie diese großen Widersprüche zwischen der Grundgleichung und ihren Anwendungen klären werden. Auf dem Gebiete der kolloiden Lösungen dagegen, so muß mit Nachdruck hervorgehoben werden, kann die Berechnung von Molekulargewichten aus osmotischen Messungen grundsätzlich schon daher nicht zu sinngemäßen Resultaten führen, weil nicht einmal in allen Fällen der Sinn von Druck- und Konzentrationsvariation derselbe ist. So wurde oben (S. 299) das Beispiel des Eisenhydroxydsols nach J. Duclaux angeführt, in welchem der beobachtete osmotische Druck schneller zunahm als die Konzentration. Während also im allgemeinen bei steigender Konzentration eine Vergrößerung des Molekulargewichtes beobachtet wird, die infolge der relativ geringeren Zunahme des osmotischen Druckes zustande kommt, würde sich hier bei steigender Konzentration eine Abnahme des Molekulargewichtes ergeben, und zwar bis auf weniger als den zehnten Teil. Beim Studium der „Molekulargewichte" von Säure- und Alkali-Eiweiß würde man gar komplizierte Kurven für ihre Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration mit Minima und Maxima erhalten; ja es würden sich z. B. 2—3 ganz verschiedene Säure- und Alkalikonzentrationen angeben lassen, bei denen das Molekulargewicht des Eiweiß resp. seines Elektrolytkomplexes identisch ist im Gegensatz zu allen anderen Konzentrationen. Ähnlich komplizierte Wirkungen würden Salze auf die Größe des „Molekulargewichtes" haben; je nach der Konzentration des Zusatzes könnte es fallen oder steigen. Je nachdem, ob das Kolloid eine saure oder alkalische Reaktion hat, würde das „Molekulargewicht" durch Salzzusatz entweder erhöht, oder erniedrigt werden. Bei steigender Temperatur würde das „Molekulargewicht" der Kolloide in manchen Fällen zunehmen, in manchen aber im Gegenteil abnehmen. Das „Molekulargewicht" eines Kolloids würde sich ändern beim Schütteln oder Rühren der Lösung, bei schnellerer oder langsamerer Erwärmung, einfach mit dem Alter der Lösung usw. Vermutlich genügt diese Ausmalung der Eigentümlichkeiten der aus dem osmotischen Druck der Kolloide berechenbaren „Konstanten", um die Unange-

messenheit der Anwendung des Begriffes des „Molekulargewichtes“ allgemein auf kolloide Systeme zu demonstrieren.[1]) Denn in welcher Weise eine „Konstante“, die z. B. bei den Seifenlösungen zwischen einigen Hundert und Unendlich allein mit der Konzentration variiert, für die physikalisch-chemische Charakterisierung eines Systems von Nutzen sein soll, ist nicht angebbar.

Es soll mit diesem absprechenden Urteil über den Wert von „Molekulargewichtsbestimmungen“ kolloid gelöster Stoffe auf direktem osmotischen Wege[2]) nicht behauptet werden, daß sich nicht gelegentlich Übergangssysteme zwischen kolloiden und molekulardispersen Systemen fänden, die den Grundbedingungen für die Berechnung des Molekulargewichtes molekulardisperser Systeme entsprechen, d. h. bei denen zum mindesten eine annähernde Proportionalität zwischen osmotischem Druck und Konzentration (resp. Temperatur) besteht. In der Tat ist ein derartiges, hochinteressantes System von W. M. Bayliss (l. c.) in dem auf die geschilderte Weise frisch hergestellten Kongorot gefunden worden (siehe auch W. Biltz und A. von Vegesack, l. c.) Wie bereits oben erwähnt (S. 314), ist dieser Farbstoff frisch und bei Ausschluß von Elektrolyten außerordentlich hoch dispers, wie z. B. die ultramikroskopische Untersuchung, sein bedeutender osmotischer Druck in diesem reinen Zustande (0.465% geben einen osmotischen Druck von 60 mm Wasser) usw. zeigt. Berechnet man nun das Molekulargewicht des reinen Kongorotes entsprechend der obigen Formel, so erhält man ca. 90—95% des analytischen Molekulargewichtes (696.47). Ähnliche Resultate hatten auch W. Biltz und F. Pfenning bei einem analogen Versuch mit diesem Farbstoff. Dies zeigt, daß sich Kongorot in reinem Zustande wie ein typisches Molekulardispersoid verhält, wenigstens soweit sein osmotisches Verhalten in Frage kommt. Die Anwendbarkeit obiger Formel zur Molekulargewichtsbestimmung geht übrigens schon aus der in Tab. 49, S. 297 geschilderten direkten Proportionalität zwischen Konzentration und Druck resp. aus

[1]) Siehe hierzu auch J. Duclaux, Compt. rend. 148, 714 (1909).

[2]) Über die „Molekulargewichtsbestimmungen“ von Kolloiden mittels der sog. indirekten Methoden (Dampfdruck-, Siede-, Gefrierpunktsbestimmungen usw.) siehe die analogen Ausführungen auf den Seiten 176 usw.

der Konstanz des Quotienten $\frac{p}{C}$ gerade bei diesem Farbstoff hervor. In diesem Falle — aber offenbar nur in diesem — erscheint auch eine Molekulargewichtsbestimmung sinnberechtigt. Übrigens zeigt auch die beträchtliche elektrische Leitfähigkeit der reinen Kongorotlösung (nach W. Biltz und A. von Vegesack), daß wir es hier schon mehr mit einem Molekulardispersoid als mit einem Kolloid zu tun haben, da nämlich hohe Leitfähigkeitswerte nicht charakteristisch für typische Kolloide sind (siehe Kap. 8).

9. Zur molekularkinetischen Theorie der Osmose kolloider Systeme.

Bei den großen Erfolgen, welche die molekularkinetische Auffassung der Brownschen Bewegung in der quantitativen Beherrschung der bisher besprochenen Bewegungserscheinungen in kolloiden Systemen aufzuweisen hatte, liegt es nahe, nach ihren Konsequenzen auch für die Theorie des osmotischen Druckes dieser Systeme zu fragen. In der Tat ist von A. Einstein und speziell von M. von Smoluchowski[1]) eine Theorie auch dieser Vorgänge entworfen worden, deren vielleicht wichtigste Konsequenz die ist, daß die osmotischen Drucke zweier gleichkonzentrierter aber verschieden disperser Phasen sich umgekehrt verhalten wie die dritten Potenzen der Teilchenradien.[2]) Es ist m. a. W.

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{(r_2)^3}{(r_1)^3}.$$

Eine direkte Prüfung dieser hochinteressanten Folgerung steht noch aus.

Es ist nun von großem Interesse, daß obiges Resultat mit Hilfe von Überlegungen gewonnen worden ist, bei denen auch das Boyle-Gay-Lussacsche Gesetz (direkte Proportionalität zwischen Druck und Konzentration wie absoluter Temperatur) vorausgesetzt wird. Allerdings gilt diese Voraussetzung nur bei sehr großen Verdünnungen. The Svedberg[3]) versuchte

---

[1]) M. von Smoluchowski, Boltzmann-Festschrift, Leipzig 1904, S. 626.

[2]) Siehe The Svedberg, van Bemmelen-Gedenkboek 1910, S. 131.

[3]) The Svedberg, l. c., sowie Zeitschr. f. physik. Chem. 73, 547 (1910).

nun auf indirektem Wege die Gültigkeit des Boyle-Gay-Lussacschen Gesetzes auch für Kolloide zu prüfen. Aus denselben molekularkinetischen Überlegungen, welche zur Aufstellung der des öfteren zitierten Bewegungsgleichung disperser Teilchen geführt haben (siehe z. B. S. 256), läßt sich nun nach von Smoluchowski (l. c.) eine weitere Gleichung ableiten, welche die lokalen zeitlichen Verschiebungen der in Brownscher Bewegung befindlichen Teilchen in bezug auf Umfang und Häufigkeit regelt. Eine nähere Auseinandersetzung dieser Gleichung und der Überlegungen, welche zu ihr führen, würde hier zu weit führen (vgl. die zit. Arbeiten), jedenfalls fand aber The Svedberg, daß Gold- und Quecksilbersole in sehr großen Verdünnungen tatsächlich der von der kinetischen Theorie geforderten Regel gehorchten. Svedberg folgert hieraus, daß nun auch umgekehrt das Boyle-Gay-Lussacsche Gesetz, welches bei der Ableitung der Formel benutzt wurde, ebenfalls auch bei kolloiden Systemen in großer Verdünnung gültig ist. Es ist vielleicht noch zu früh, sich endgültig dieser Folgerung anzuschließen, da die Zahl der rechnerischen Hilfsannahmen bei der Ableitung der genannten Formel bedrückend groß ist. Außerdem zeigen The Svedbergs Zahlen selbst (siehe speziell die graphische Darstellung S. 555, l. c. 1910), daß es sich hier um ein „Grenzgesetz“ im strengen Sinne des Wortes handeln würde, da nur bei den allerkleinsten Konzentrationen strenge Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Theorie besteht. Schon bei einem Gehalt von $^1/_6 . 10^{-10}$ (gerechnet in Normalität) oder bei einer Konzentration von ca. 0.0000000003 Gewichtsprozent beginnen z. B. bei einem Quecksilbersol die Abweichungen von der Häufigkeitsregel und damit nach Svedberg auch vom Boyle-Gay-Lussacschen Gesetz. Das Gesetz erscheint angesichts der geringen praktischen Bedeutung des Konzentrationsgebietes, für welches es Geltung hat, mehr als eine sehr geistreiche theoretische Extrapolation, denn als Hilfsmittel zur quantitativen Beherrschung der Abhängigkeit des osmotischen Druckes kolloider Systeme von Konzentration und Temperatur.

Anhang: Weitere Bewegungserscheinungen in Dispersoiden.

Auf die speziellen Bewegungserscheinungen in kolloiden Systemen, die unter dem Einfluß des elektrischen Stromes vor sich gehen, wird weiter unten (Kap. 8) eingegangen werden. Kurz erwähnt seien an dieser Stelle jedoch die Erscheinungen der Thermo- und Photodromie, d. h. der Bewegungserscheinungen disperser Partikel unter dem richtenden Einfluß eines Wärme- oder Lichtgefälles. Die Botaniker F. Stahl[1]) und W. Sachs[2]) fanden 1876 derartige gerichtete Bewegungen kleiner fester und flüssiger Teilchen, als sie festzustellen versuchten, inwieweit die thermo- und heliotropischen Bewegungen kleiner einzelliger Organismen, sog. Schwärmsporen usw., aktiver resp. biologischer Natur waren und inwieweit dieselben auf passiven physikalischen Grundlagen beruhten. Der richtende Einfluß des Lichtes auf die Bewegung disperser Teilchen wurde sodann besonders von G. Quincke[3]) studiert. Speziell an Kolloiden (kolloidem Gold) haben W. R. Whitney und J. C. Blake[4]) derartige photo- und thermodrome Bewegungen beobachten können. Schließlich verdienen auch die richtenden Wirkungen des Lichtes auf Kristallisation und Sublimation[5]) hier eine kurze Erwähnung.

§ 31. Filtration und Ultrafiltration kolloider Systeme.

1. *Filtration kolloider Systeme.* Eins der elementarsten Kennzeichen kolloider Lösungen im Unterschied zu groben Suspensionen ist ihre Fähigkeit, z. B. durch Papierfilter unverändert hindurchzugehen. In der Tat merkt man die

[1]) F. Stahl, Bot. Ztg. 1876, 715; Verh. d. phys.-med. Ges. Würzburg 14, 1879.

[2]) W. Sachs, Flora 1876, 241. Siehe ferner E. Straßburger, Jenaisch. Z. f. Naturw. 12, 1878.

[3]) G. Quincke, Report of the Meeting of the Brit. Assoc. for the advanc. of Science, Glasgow 1901, 60; Drudes Ann. d. Physik 7, 701 (1902).

[4]) W. R. Whitney und J. C. Blake, Journ. Amer. Chem. Soc. 26, 1347 (1904).

[5]) Siehe z. B. die Zusammenfassung in J. M. Eder, Photochemie. 3. Aufl. Halle 1906, 123ff.

Entstehung kolloider Lösungen z. B. beim Auswaschen von Niederschlägen mit reinem Wasser gerade an diesem Kennzeichen. Während typische Kolloide durch alle Papierfilter hindurchzugehen pflegen, werden etwas gröbere Systeme schon durch extra gehärtete Papierfilter, ferner aber durch Ton- und Porzellanzellen, sog. Berkefeld-, Reichel-, Chamberland- und Pukallkerzen, wie sie speziell in der Bakteriologie verwendet werden, zurückgehalten.

Die Möglichkeit, allgemein ein Dispersoid zu filtrieren, hängt ab von der Größe, Gestalt und Starrheit der Teilchen, ferner vom Filtrationsdruck und von der Beschaffenheit des Filtrationskörpers, speziell natürlich von seiner Porenweite.[1]) Es ist daher zur raschen ungefähren Bestimmung der Teilchengröße von Vorteil, die durchschnittlichen Porengrößen verschiedener Filter zu wissen. Tab. 60 enthält derartige Angaben gemäß der Bestimmungen von H. Bechhold[2]).

Tab. 60.

Porenweite von Filterkörpern (nach H. Bechhold).

Filter	Mittlere Porenweite (Wasserdurchläßlichkeit)	Weite der größten Poren (Luftdurchläßlichkeit)
Gewöhnliches dickes Filtrierpapier . .	3.3 μ	—
Filtrierpapier No. 556 (Schleicher und Schüll	1.7 μ	—
Filtrierpapier No. 602, extra hart (Schleicher und Schüll)	0.89—1.3 μ	1—1.5 μ
Chamberlandkerze	—	0.23—0.41 μ
Reichelkerze	—	0.16—0.175 μ

Bezüglich der näheren Methode, mittels welcher Bechhold die angegebenen Porenweiten bestimmte, muß die Originalarbeit eingesehen werden.

[1]) Näheres über die sehr interessanten Einzelheiten der Wirkung der genannten Faktoren auf den Filtrationsprozeß findet man in der Arbeit von E. Hatschek, Mechanism of Filtration. J. Soc. Chem. Industry 27, 538 (1908), ferner Koll.-Zeitschr. 6, 254, 7, 81 (1910).

[2]) H. Bechhold, Zeitschr. f. physik. Chem. 64, 328 (1908).

Wie aus der Tabelle hervorgeht, müßten typische Kolloide (mit einem Teilchendurchmesser von weniger als 0.1 μ) gerade noch durch die zuletzt aufgeführten Filterkerzen hindurchgehen. Allerdings treten sehr häufig auch schon bei diesen Porenweiten unerwünschte Nebenwirkungen des Filterkörpers auf die disperse Phase ein, die man als „Adsorptionserscheinungen" zu bezeichnen pflegt (siehe Teil III). Das wesentliche Resultat dieser Adsorptionswirkungen besteht in einem Festhalten der dispersen Phase und einer Konzentrationserhöhung derselben an den betreffenden Oberflächen. Durch diese Vorgänge findet also eine Verstopfung der Poren des Filterkörpers statt. Sodann aber sind in vielen Fällen als Folgewirkungen dieser Adsorptionserscheinungen auch Koagulationsvorgänge nachgewiesen worden, d. h. Oberflächenverkleinerungen der dispersen Phase. Spielen derartige Vorgänge bei Filtrationsprozessen eine Rolle, so liefert dies Verfahren offenbar keine eindeutigen Resultate mehr.

2. *Ultrafiltration kolloider Systeme.* Nachdem schon W. Schmidt[1]) und F. Hoppe-Seyler[2]) gefunden hatten, daß Eiweiß- oder Gummilösungen beim Filtrieren durch tierische Membranen verdünnt wurden, machte C. J. Martin[3]) die interessante Entdeckung, daß sich kolloid gelöste Stoffe sogar völlig von ihrem Dispersionsmittel trennen ließen, falls man sie durch organische oder anorganische Gallerten filtrierte. Um letzteren die nötige Festigkeit zu erteilen, imprägnierte C. J. Martin Chamberlandkerzen mit Gelatine- oder Kieselsäuregallerten. Auf diese Weise konnte er Flüssigkeiten mit Hilfe von 30—100 Atmosphären komprimierter Luft ohne Zerreißen des Filters durchfiltrieren. Es gelang ihm z. B. mit dieser Methode aus Eiweiß eine klare salzhaltige Flüssigkeit abzufiltrieren, die sich völlig frei von Proteinstoffen erwies. Nachfolgende Tabelle 61 gibt die wichtigsten seiner Resultate wieder.

---

[1]) W. Schmidt, Poggendorfs Ann. 1856, S. 337.

[2]) F. Hoppe-Seyler, Virchows Arch. 9, 245 (1861).

[3]) C. J. Martin, Journ. of. Physiol. 20, 364 (1896). Siehe auch E. W. Reid, Journ. of Physiol. 27, 161 (1903); A. Craw, Zeitschr. f. physik. Chem. 52, 569 (1898); Proc. Roy. Soc. 77, 172, 311 (1899).

Tab. 61.
Filtration durch mit Kieselsäure imprägnierte Tonzellen (nach C. J. Martin).

Es werden vollständig zurückgehalten:	Es passieren spuren- oder teilweise:	Es passieren glatt:
Eier-Albumin Serum-Albumin Eier-Globulin Serum-Globulin Fibrinogen Kaseinogen Nukleo-Albumin Haemoglobin ——— Glykogen Lösl. Stärke (Amylodextrin)	Alkali-} Albumin Säure-} Karamel Biliverdin (Gallenfarbstoff) Dextrin	Alle Albumosen Urochrom (Harnfarbstoff) Alle Kristalloide

In der Folge ist diese „Gallertfiltration" zunächst besonders von französischen Forschern (Borrel und Manea 1904, G. Malfitano 1904ff., J. Duclaux 1905 usw.)[1]) bei organischen und anorganischen Kolloiden zur Trennung von disperser Phase und Dispersionsmittel angewandt worden. In der Regel benutzten diese Autoren Kollodiumsäcke als Filterkörper.

Einen sehr wesentlichen Fortschritt in der Frage der Gallertfiltration tat nun H. Bechhold[2]) im Jahre 1906 durch die Entdeckung, daß die Durchlässigkeit von Gallerten eine Funktion ihrer Konzentration ist. Und zwar erwiesen sich verdünnte Gallerten als wesentlich durchlässiger verglichen mit den konzentrierteren. Bezüglich der Einzelheiten der Methodik muß auf die Originalabhandlungen sowie auf Teil IV des Buches verwiesen werden. Erwähnt sei, daß in der Regel gewöhnliches Filtrierpapier als Unterlage benutzt und sodann mit der betr. Gallerte (Eisessig-Kollodium, Gelatine-Formaldehyd usw.) getränkt und ev. gehärtet wurde. Über die Resultate derartiger Versuche gibt Tab. 62 ein Übersichtsbild.

---

[1]) Vergl. über die Geschichte der Gallertfiltration J. Duclaux, Koll.-Zeitschr. 3, 134 (1908); dazu H. Bechhold, ibid. 3, 226 (1908).

[2]) H. Bechhold, Z. f. Elektroch. 12, 777 (1906); Koll.-Zeitschr. 1, 107 (1906); 2, 3 (1907); Zeitschr. f. physik. Chem. 60, 237 (1907); 64, 328 (1908).

Tab. 62.

Ultrafiltration nach H. Bechhold.

Dispersoid	Die disperse Phase wird zurückgehalten durch eine Gelatinegallerte von nachstehender Konzentration	Bemerkungen
Platinsol (nach Bredig)	2 Proz.	Mittlere Teilchengröße ca. 44 $\mu\mu$ (Zsigmondy)
Koll. Eisenhydroxyd	2 „	
Kasein (in Milch)	2,5 „	
Koll. Gold mit lysalbinsaur. Na (Zsigmondy)	3 „	Teilchengröße ca. 40 $\mu\mu$
Kollargol (v. Heiden)	3,5 „	Teilchengröße ca. 20 $\mu\mu$
1 Proz. Hämoglobinlösung	4 „	
1 Proz. Gelatinelösung	4 „	
Serumalbumin	4—4,5 „	Molekulargewicht 15000 bis 3000
Protalbumosen, Kieselsäure	4,5 „	
Deuteroalbumosen A	8 „	Molekulargewicht ca. 2400
Deuteroalbumosen B u. C	10 „	Es passieren Spuren
Dextrin	10 „	Es passieren kleine Mengen; Molekulargewicht ca. 965
Alle Kristalloide	—	passieren

Man erkennt sehr deutlich, wie der Filter dichter wird, falls die Konzentration der Gallerte steigt. Ein 10%iges gehärtetes Gelatinefilter hält bereits hochmolekulare Stoffe wie Dextrin zurück. Es gelingt mit Hilfe solcher Filterserien auch innerhalb des kolloiden Dispersitätsgebietes Unterschiede zwischen verschieden stark dispersen Systemen aufzufinden, und H. Bechhold hat daher seine Methode als Analogon zu dem entsprechenden optischen übermikroskopischen Differenzierungsverfahren Ultrafiltration genannt.

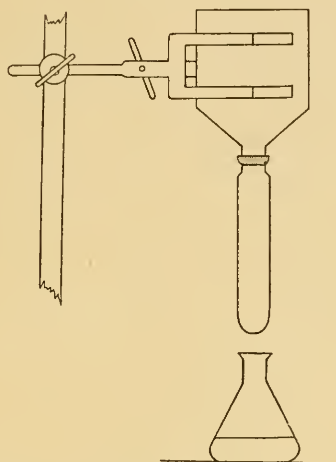
Erwähnt sei noch, daß in neuester Zeit A. Schoep[1]) eine besonders einfache Ultrafiltrationsmethode angegeben hat, bei der auch das etwas lästige Arbeiten mit hohen Drucken wegfällt. Schoep fand, daß man Filterserien von variierender

[1]) A. Schoep, Bull. Soc. Chim. Belg. 24, 354 (1910); Koll.-Zeitschr. 8, 1911. Siehe ferner A. von Lebedew, Zentralbl. f. Physiol. 23, 767; 24, 511 (1910).

Durchlässigkeit darstellen kann einfach dadurch, daß man Kollodiumlösungen mit wechselnden Mengen von Glyzerin und Rizinusöl versetzt, und aus diesen Mischungen in der Weise, wie sie S. 12 (Praktische Einführung) angegeben wurde, Dialysatorenhülsen herstellt. Je mehr Glyzerin oder Rizinusöl zugegeben wurde, um so durchlässiger waren (innerhalb gewisser Grenzen) die getrockneten Kollodiumsäcke. Fig. 60 nach A. Schoep veranschaulicht diese einfache Methode.

Auf die Theorie dieser verschieden großen Durchlässigkeit von Gallerten variierender Konzentration kann erst weiter unten, nach der Besprechung der allgemeinen Struktur dieser Systeme, eingegangen werden.

Fig. 60.



Vorrichtung zur Ultrafiltration nach A. Schoep.

Bemerkt sei schließlich, daß auch bei den Ultrafiltrationsversuchen nicht selten unerwünschte Nebenwirkungen wie Adsorption der dispersen Phase durch das Filtermaterial usw. eintreten. Man wird also, falls man z. B. genauere Auskunft über den Dispersitätsgrad eines Systems haben will, die Ultrafiltration zweckmäßig nur in Gemeinschaft mit anderen Methoden benutzen. (Siehe hierzu Teil IV.)